

Miniaturisierter GlidArc® Plasmareformer und Methanreformierung auf der Basis perovskitischer Katalysatoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zum Erlangen des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Berta Spasova

aus

Pazardzhik (Bulgarien)

Referent:

Prof. Dr. Volker Hessel

Koreferent:

Prof. Dr. Gunther Kolb

Tag der Einreichung:

02. Juni 2014

Tag der mündlichen Prüfung:

14. Juli 2014

Darmstadt 2014

D 17

*Für
meine Schwester Daniela Spasova und meine Eltern.*

“Ich war ein junges Mädchen, beinahe noch ein Kind, meine traumhaften Ansichten wechselten wie Aprilwetter, aber eines stand immer klar und felsenfest in mir: die Überzeugung, dass ich nicht über die Erde schreiten werde, ohne ihr eine wenigstens leise Spur meiner Schritte eingepägt zu haben”

Marie von Ebner-Eschenbach (1830-1916)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Energietechnik und Katalyse in der Gruppe “Katalysatorentwicklung“ unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Volker Hessel und Herrn Prof. Dr. Gunther Kolb am Fraunhofer ICT-IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) im Rahmen des DFG-Exzellenzclusters “Smart Interfaces – Understanding and Designing Fluid Boundaries” beim “Center of Smart Interfaces“ an der TU Darmstadt in der Zeit vom 01.01.2010 bis zum 31.03.2013 durchgeführt.

Referierte Publikationen:

B. Spasova, R. Zapf, M. O’Connell, K. Hofmann, T. Herrmann, M. Kuhn, B. Albert, P. Claus, G. Kolb, V. Hessel

Synthesis of perovskite catalysts via the Pechini method for the oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in a microreactor Part I: Characterization studies. Applied Catalysis A: General.

B. Spasova, A. Ziogas, M. O’Connell, M. Wichert, G. Kolb, V. Hessel:

Oxidative steam reforming of methane over perovskite oxides to synthesis gas in a microreactor Part II: Catalytic activity tests. Applied Catalysis A: General.

B. Spasova, D. Tiemann, M. O’Connell, A. Ziogas, G. Kolb, V. Hessel:

Synthesis gas production from methane and propane in a miniaturized GlidArc® reformer. International Journal of Hydrogen Energy.

Nichtreferierte Publikationen:

B. Spasova, G. Kolb, V. Hessel:

Miniaturized GlidArc® reformer coupled with synthesis gas reforming.

1st International Workshop on Near-Wall Reactive Flows, 18.-19. November 2010, Lufthansa Training & Conference Center, Seeheim-Jugenheim, Germany, Workshop Proceedings.

M. O’Connell, J. Schuerer, B. Spasova, M. Wichert, G. Kolb:

Hydrogen Production in Microreactors for Application in Fuel Cell Systems: Current Status and Challenges.

“International Conference on Hydrogen Production-2012 (ICH2P-2012)”, 24.-27. Juli, 2012, Seoul/Südkorea, Conference Proceedings.

B. Spasova, G. Kolb, V. Hessel:

Miniaturized GlidArc® reformer for conversion of methane and propane to synthesis gas.

“21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21)”, 04.-09. August, 2013, Cairns, Queensland, Australia, Conference Proceedings.

B. Spasova, R. Zapf, A. Ziogas, G. Kolb, V. Hessel:

Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ catalysts doped with Rh and their application in oxidative steam reforming of methane in microchannels.

“XIth European Congress on Catalysis”, 01.-06. September, 2013, Lyon, France, Conference Proceedings.

Q. Wang, B. Spasova, V. Hessel, G. Kolb

Methane Reforming in a Small-Scaled Plasma Reactor-Industrial Application of a Plasma Process from the Viewpoint of the Environmental Profile. Chemical Engineering Journal (Einreichung geplant).

Vorträge:

B. Spasova, G. Kolb, V. Hessel:

Oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in microreactor based on perovskites.

IMRET 12-The International Conferences on Microreaction Technology, 20. - 22. February 2012, Lyon, France, Vortrag T5-0-04, Tagungsband Seite 147-148.

M. O'Connell, J. Schuerer, B. Spasova, M. Wichert, G. Kolb:

Hydrogen Production in Microreactors for Application in Fuel Cell Systems: Current Status and Challenges.

“International Conference on Hydrogen Production-2012” (ICH2P-2012), 24.-27. Juli, 2012, Seoul/Südkorea, Vortrag 318HPR, Tagungsband Seite 123.

B. Spasova, R. Zapf, A. Ziogas, G. Kolb, V. Hessel:

Preparation of $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ catalysts doped with Rh and their application in oxidative steam reforming of methane in microchannels.

“XIth European Congress on Catalysis”, 01.-06. September, 2013, Lyon, France, Vortrag in Session 10, S10-T3-DS10-05, Tagungsband Seite 99.

Posterpräsentationen:

B. Spasova, G. Kolb, V. Hessel:

Miniaturized GlidArc® reformer coupled with synthesis gas reforming.

1st International Workshop on Near-Wall Reactive Flows, 18.-19. November 2010, Lufthansa Training & Conference Center, Seeheim-Jugenheim, Germany, Poster in Session 2.

B. Spasova, G. Kolb, V. Hessel:

Miniaturized GlidArc® reformer for conversion of methane and propane to synthesis gas.

“21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21)”, 04.-09. August, 2013, Cairns, Queensland, Australia, Poster in Session 1, 3.43.

B. Spasova, R. Zapf, A. Ziogas, G. Kolb, V. Hessel:

Preparation of $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ catalysts doped with Rh and their application in oxidative steam reforming of methane in microchannels.

“XIth European Congress on Catalysis”, 01.-06. September, 2013, Lyon, France, Poster in Session 1, POSTER1-T3-221, Tagungsband Seite 164.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Volker Hessel für die Überlassung dieses Themas und die Übernahme dieser Dissertation als mein Doktorvater. Seine wissenschaftliche und kompetente Betreuung und sein Vertrauen in meine selbständige Arbeit haben mich fachlich und persönlich sehr motiviert.

Bei Herrn Prof. Dr. Gunther Kolb möchte ich mich ebenfalls für seine umfangreiche Betreuung bei der Durchführung dieser Dissertation am IMM bedanken. Sein enormes Wissen im Bereich des Fuel Processings und der Katalysatorentwicklung hat meine Neugier für wissenschaftliche Arbeit weiter verstärkt.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ralf Zapf für die allen Ratschläge und Hinweise bei der Katalysatorentwicklung und der Katalysatorbeschichtung. Mein Dank geht auch an Frau Kerstin Zentel (IMM), Anja Himmelsbach (IMM) für die Hilfe bei der Bestimmung der spezifischen Oberflächen und von der Mikrostruktur bis zum chemischen Zustand des Katalysators mittels *REM*-Aufnahmen. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Dr. Kathrin Hoffmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Barbara Albert (Fachbereich Anorganische Festkörperchemie, TU Darmstadt) für die zahlreichen diffraktometrischen Untersuchungen und bei Frau Tanja Herrmann und Herrn Martin Kuhn aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Claus (Fachbereich Technische Chemie, TU Darmstadt) für die Ermittlung des temperaturprogrammierten Verhaltens (*TPR/TPO*) der synthetisierten Katalysatoren bedanken.

Für die Unterstützung bei allen analytischen Fragestellungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Athanassios Ziogas. Danke auch besonders an Herrn David Tiemann für die vielen Fertigungszeichnungen und seine Unterstützung bei der Montage des Plasmareformers. Ebenfalls möchte ich bei Herrn Jochen Schürer und Herrn Martin Wichert für die Hilfe bei den Inbetriebnahmen der Versuchsanlagen und für alle Fotos der Versuchsanlagen von Tobias Hang bedanken.

Allen Kollegen aus der Abteilung möchte ich ganz herzlich für die nette Arbeitsatmosphäre und die vielen spannenden Diskussionen in den Mittagspausen danken. Ihre Vorschläge haben auch zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Nicht zuletzt gilt mein herzlichster Dank meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden, die mich während meiner Dissertation unterstützt haben. Alle haben mich über diese Jahre geduldig begleitet und mir immer zur Seite gestanden, sowie für ihr Vertrauen in mich und meine Fähigkeit, diese Arbeit umzusetzen und bis zum Erfolg durchzuführen.

In großer Dankbarkeit widme ich die vorliegende Arbeit meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1.....Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Zielsetzung	2
2.....Stand des Wissens und der Technik	3
2.1. Reformiertechnik	3
2.1.1. Dampfreformierung	4
2.1.2. Partielle Oxidation	4
2.1.3. Oxidative Dampfreformierung oder autotherme Reformierung	5
2.2. Plasmatechnologie	5
2.2.1. Mikrostrukturierte Plasmareaktoren	6
2.2.2. Thermische und nicht-thermische Plasmen	19
2.2.3. GlidArc® Reformer	21
2.3. Perovskitische Katalysatoren	36
3.....Experimentelles und analytische Methoden	48
3.1. Versuchsaapparaturen und Durchführung der Versuche	48
3.1.1. Plasmareaktor	48
3.1.2. Plasmareformer	49
3.1.3. Versuchsaufbau zur Herstellung von perovskitischen Katalysatoren	51
3.1.4. Katalytischer Reaktor	52
3.2. Analysengeräte und analytische Methoden	53
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie mit <i>EDX</i> -Spektrometer	53
3.2.2. Spezifische Oberflächenbestimmung (<i>BET</i>) durch Stickstoffadsorption	55
3.2.3. Pulverdiffraktometrie von röntgenographischen Untersuchungen zur Kristallbestimmung	56
3.2.4. Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (<i>TPR/TPO</i>)	57
3.2.5. Mikro-Gaschromatographiesystem (Mikro-GC)	57
3.2.6. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (On-line <i>FT-IR</i>)	59
3.3. Methodik der Ökobilanzierung (<i>LCA</i> , Life cycle assesment)	61
4.....Ergebnisse und Diskussion	63
4.1. Modellierung und Auslegung der Elektroden	63
4.1.1. Modell von “Ellenbaas-Heller“ und von “Hot-wire“	64
4.1.2. Elektroden-Design	66
4.2. Plasmacharakterisierung	66
4.2.1. Bogenentladung in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom	67
4.2.2. Energiezufuhr zum Plasma	71
4.3. Reformierung von unterschiedlichen Brennstoffen (Methan, Propan und n-Undecan) mit Variation des Feedvolumenstromes und der Feedzusammensetzung (<i>O/C</i> -Verhältnis)	73
4.3.1. Methan	73
4.3.2. Propan	87
4.3.3. n-Undecan als Modells substanz für Diesel	94
4.4. Katalysatorcharakterisierung	95
4.4.1. Bestimmung der Nanopartikelgrösse und Morphologie des Katalysators	95
4.4.2. Ermittlung der spezifischen Oberflächen	99
4.4.3. Kristallstrukturanalyse	104
4.4.4. <i>TPR</i> - und <i>TPO</i> -Messungen an den Katalysatoren	109

4.5.	Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der autothermen Methanreformierung auf der Basis von perovskitischen Katalysatoren	117
4.5.1.	Untersuchung der Aktivität der nicht dotierten Perovskite Katalysatoren in Form von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$)	118
4.5.2.	Untersuchung der Aktivität der edelmetalldotierten Perovskite $\text{LaNiO}_3(\text{Ru, Rh})$, La-Ce-Fe-O(Rh) und La-Ce-Co-O(Rh)	121
4.5.3.	Stabilitätstest von LaNiO_3 -dotiert mit 0,1 wt.% Rh	125
5.....	Anwendung der Ökobilanzierung (LCA, Life Cycle Assessment)	126
5.1.1.	Bestimmung der Gasfreisetzung im miniaturisierten GlidArc® Reformer	126
5.1.2.	Treibhausgase als Ursache für die globale Erwärmung der Erde (<i>GWP</i>)	129
6.....	Zusammenfassung	135
6.1.	Plasmareaktor	135
6.2.	Plasmareformierung	136
6.2.1.	Methan	136
6.2.2.	Propan	136
6.2.3.	n-Undecan	136
6.3.	Katalysatorcharakterisierung	137
6.4.	Katalytische Eigenschaften	137
6.5.	Anwendung der Ökobilanzierung	139
7.....	Ausblick	140
8.....	Literaturverzeichnis	141
A:	Anhang	151
	Abbildungsverzeichnis	171
	Tabellenverzeichnis	177
	Abkürzungsverzeichnis	179
	Allgemein	179
	Griechische Buchstaben	180
	Indices	180
	Physikalische Größen	180
	Lebenslauf	184

1. Einleitung

1.1. Motivation

Aufgrund der steigenden Nutzung fossiler Brennstoffe nehmen die Emissionen von Stickstoffoxiden, Treibhausgasen, Feinstaub stetig zu. Deshalb richtet die Forschung zunehmend ihre Aufmerksamkeit auf die Entwicklung umweltfreundlicher, alternativer, sauberer Energiequellen, wie regenerativer Treibstoffe und Wasserstoff [1].

Als Synthesegas wird ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff bezeichnet, das in der chemischen Industrie für die Herstellung verschiedenster Produkte eingesetzt wird und auch für die Erzeugung reinen Wasserstoffs eingesetzt wird. Ein typisches anderes Produkt ist Ammoniak mit seiner hohen Bedeutung für Landwirtschaft und Industrie. Die Fischer-Tropsch-Synthese und andere Prozesse zur Synthesegas-Umwandlung in Flüssigkeiten (Methanol, andere Alkohole, Kohlenwasserstoffe) lassen sich zu den, sogenannten "gas-to-liquid"-Prozessen zusammenfassen.

Aus Synthesegas erzeugte Kraftstoffe enthalten wenig Schwefel- oder Stickstoffverbindungen, was bei Verbrennung in Motoren zu reduzierter Umweltbelastung führt [2]. Da auch Wasserstoff in den letzten Jahren als Reinkraftstoff zunehmend Beachtung findet, beschäftigt sich die Anwendung und Forschung auch mit dem wichtigen Schritt der Wasserstoff-Erzeugung für Automobil [3, 4]. Außerdem kann Synthesegas mit der Wassergas-Shift-Reaktion zu einem Gemisch aus Wasserstoff und CO_2 gewandelt werden. Für die Wasserstoffproduktion muss dann noch das CO_2 entfernt werden.

Weltweit werden rund 45 bis 50 Millionen Tonnen Wasserstoff pro Jahr produziert, zumeist aus fossilen Brennstoffen. Der geschätzte weltweite Markt zur Wasserstoff-Produktion und die Anwendungen sind in Abbildung 1-1 gezeigt. Mehr als die Hälfte der Menge wird für die Ammoniak-Herstellung verbraucht, etwa ein Viertel für das Hydrocracken in Erdölraffinieren, der Rest um Methanol herzustellen oder für andere industrielle Anwendungen einschliesslich der Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Abbildung 1-1 b)).

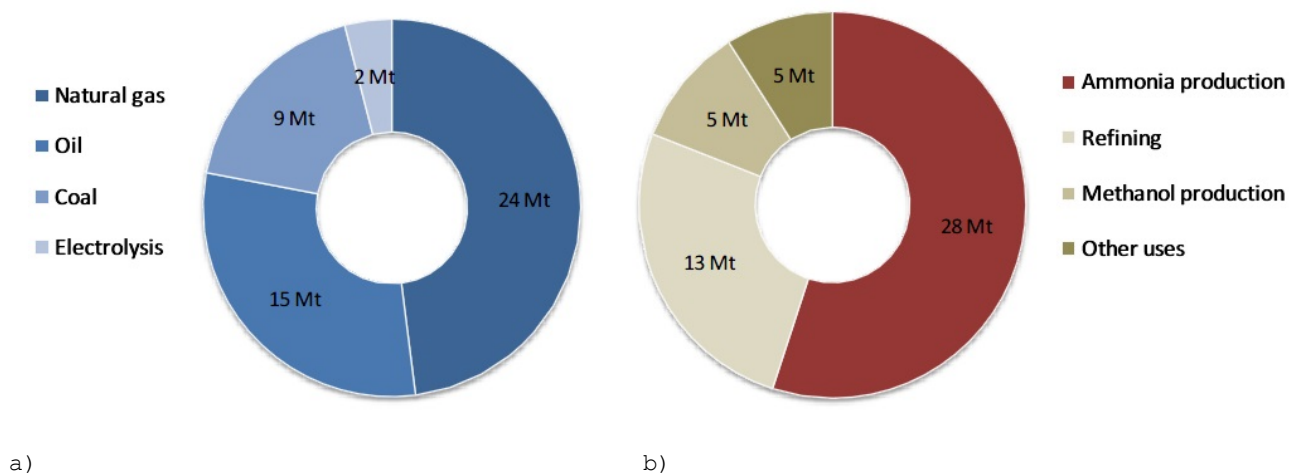


Abbildung 1-1: Weltweiter Markt zu Wasserstoff: (a) Produktion und (b) Anwendungen [5, 6].

Das Synthesegas lässt sich auf mehrere Arten gewinnen. Früher wurde es fast ausschließlich aus Kohle hergestellt. Heute ist das Erdgas der wichtigste Ausgangsstoff, der die Kohleverarbeitungsverfahren aus wirtschaftlichen Gründen ersetzt hat (siehe Abbildung 1-2).

Erdgas kann konventionell durch die Verwendung der katalytischen Reformierung zu Synthesegas gewandelt werden, z.B. durch partielle Oxidation [7], Dampfreformierung [8], oder alternativ durch CO_2 -Reformierung [9]. Eine der attraktivsten Technologien ist die oxidative Dampfreformierung, die auch als autotherme Reformierung bekannt ist [2]. Vorteile gegenüber anderen Verfahren sind niedriger Energiebedarf, hohe Raumgeschwindigkeit (mindestens eine Größenordnung gegenüber der herkömmlichen Dampfreformierung) und niedrigere Prozesstemperatur als bei der partiellen Oxidation. Das H_2/CO -Verhältnis kann durch das Einlassgasverhältnis leicht geregelt werden [10-12]. Das Verfahren kann in verschiedenen Reaktortypen, einschliesslich Plasmareaktoren angewendet werden. Die konventionellen katalytischen Technologien haben mehrere Mängel, wie etwa die Größe des Reaktors, hohe Investitions- und Produktionskosten, Beschränkung

auf schnelle Reaktionen, die Empfindlichkeit der Katalysatoren auf Gifte und extreme Bedingungen, wodurch ihre Lebensdauer begrenzt werden kann, das Wärmemanagement, sowie die Sicherheit und Bedienbarkeit [2, 12]. Daher wird durch Industrie und Wissenschaft nach einem Prozess gesucht, der unter "milden" Bedingungen das Methan zu Synthesegas umwandelt. Die Plasmareformierung scheint eine mögliche Alternative zu sein [13, 14], sie könnte eine Antwort in Bezug auf Reaktivität, Kompaktheit und Effizienz sein. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden unterschiedliche Plasmatechnologien entwickelt und untersucht (in der Regel thermische und nicht-thermische), wie z.B. Plasmatron [15], Lichtbogen (GlidArc®) [2, 14–18], dielektrische Barrirentladung (DBD) [19–21], Corona [22], Mikrowelle ("microwave") [23–25] und gepulste Entladung [26]. Sie wurden zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Diesel und Biokraftstoffen eingesetzt. Nicht-thermische Plasmen stellen aufgrund der hohen Energiedichte eine Alternative für die Synthesegas-Produktion dar [27], es könnten Katalysatoren durch Plasma ersetzt werden. So öffnen die Plasmareaktoren durch ihre Einfachheit, Kompaktheit und potentiell geringen Energiekosten ein entscheidendes neues Prozessfenster [28].

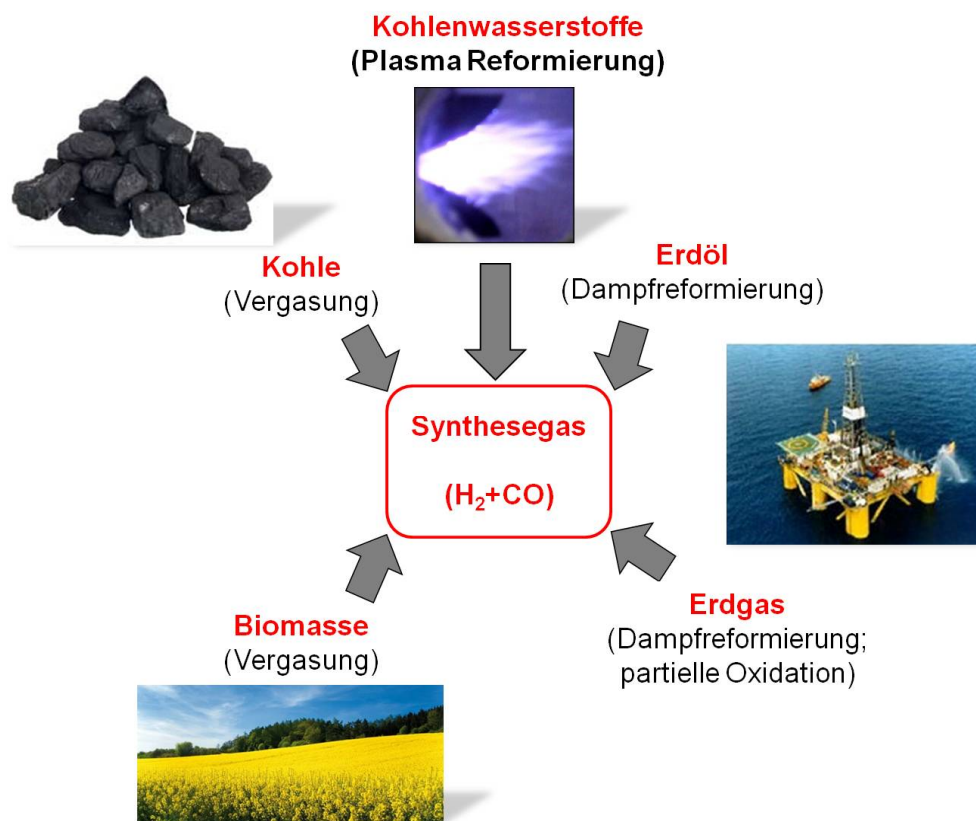


Abbildung 1-2: Wege zur Gewinnung von Synthesegas.

1.2. Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation zielt auf die Entwicklung eines miniaturisierten Plasmareformers für den universellen Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe, wie Methan, Propan und n-Undecan als Modellschubstanz für Diesel. Dies soll auf der Basis von gekoppelter homogener und heterogener katalysierter Reformierung zur Synthesegasherstellung geschehen.

Der komplette Ansatz ist systematisch und vereint eine Kombination zwischen Plasmatechnologie und Mikroreaktortechnik. Ein solcher Ansatz braucht dielektrische Strukturen (Elektroden), die mit kleinem Abstand zueinander positioniert sind, so dass der dazwischen befindliche Gasstrom ein Plasma erzeugen kann. Zudem werden Strukturen (Mikrokanäle) benötigt, die durch die Katalysatoren beschichtet und funktionalisiert sind (siehe Abbildung 1-3). Als ein neues Prozessfenster (alternative Energien) kommt aktuell die Plasmatechnologie basierend auf der sogenannten GlidArc® (Lichtbogen) Technik zum Einsatz, die ein Ionisationsgas zwischen zwei hornförmigen Elektroden, die nahe beieinander liegen, generiert. Das Produkt

nach der Plasmareformierung enthält immer gewisse Mengen niedriger Kohlenwasserstoffe (C_xH_y), die in einer zweiten Reaktionsstufe durch katalytische Reformierung umgesetzt werden sollen. Dies kann auf der Basis der autothermen Reformierung nach entsprechender Wasserzugabe erfolgen. Auch hier soll ein neuerer Ansatz verfolgt werden, der perovskitische Katalysatoren zum Einsatz bringt.

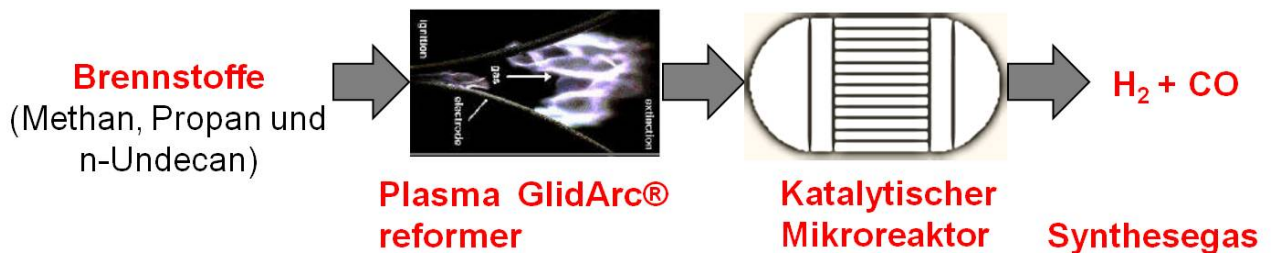


Abbildung 1-3: Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Eine der Hauptziele dieser Arbeit ist die Miniaturisierung des GlidArc® Prinzips zur Erzeugung des Plasmas im Reaktor. Darüberhinaus die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit des miniaturisierten Plasmareformers bei der Reformierung von unterschiedlichen Brennstoffen. Aus diesem Grund wird eine Parameterstudie unter Variation des Feedvolumenstromes, der Feedzusammensetzung (atomares O/C-Verhältnis) und der Energiezufuhr zum Plasma durchgeführt. Zur Demonstration der avisierten Prozessvariabilität werden unterschiedliche Brennstoffe im miniaturisierten Plasmareformer reformiert (Methan, Propan und n-Undecan), um die Qualität des erzeugten Synthesegases insbesondere hinsichtlich der entstehenden leichten Kohlenwasserstoffe (Ethan, Ethen, Propan, Propen usw.) zu bestimmen. Weiterhin wird, im Falle einer eventuell auftretenden Koksbildung, versucht werden, diese anhand der Massenbilanzierung der Analysenergebnisse zu quantifizieren.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Herstellung von nicht dotierten und edelmetalldotierten Perovskiten (Ru und Rh). Weiterhin werden die hergestellten perovskitischen Mischoxide mittels unterschiedlicher Techniken charakterisiert. Dazu zählen Techniken, wie Pulverdiffraktometrie zur Bestimmung der kristallinen Struktur des festen Katalysators (*XRD*-Messung), Stickstoffadsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen (*BET*). Außerdem wird die Morphologie der Partikel rasterelektronenmikroskopisch (*REM*) untersucht und mit Hilfe der *EDX*-Analyse die Elementverteilung in der Probe bestimmt. Schließlich wurde an den untersuchten Katalysatoren noch eine temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (*TPR/TPO*) vorgenommen.

Die perovskitischen Katalysatoren werden im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität getestet. Für die Katalysatorentwicklung werden mikrostrukturierten Testreaktoren verwendet. Es folgt dabei wiederum eine Variation des "Steam-to-Carbon" (*S/C*)- und "Oxygen-to-Carbon" (*O/C*)-Verhältnisses der Feedzusammensetzung, der Reaktionstemperatur und des Feedvolumenstroms. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Optimierung der Katalysatoren. Für die Messungen kamen die unten beschriebenen Versuchsanlagen im Abschnitt 3.1 zum Einsatz.

Neben der Entwicklung des miniaturisierten GlidArc® Plasmareformers und der Methanreformierung auf Basis perovskitischer Katalysatoren wird noch eine Ökobilanzierung durchgeführt, um den Plasmaprozess im Hinblick auf die zukünftige Einsatzbarkeit zu evaluieren (siehe Kapitel 5).

2. Stand des Wissens und der Technik

2.1. Reformiertechnik

Die Reformiertechnik als Wasserstoffquelle für Brennstoffzellen ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten, welche die Entwicklung mobiler und portabler Stromerzeuger auf der Basis fossiler, aber langfristig auch erneuerbarer Brennstoffe wie Erdgas, Flüssiggas, Benzin, Kerosin, Diesel und Biodiesel zum Ziel haben. Künftige Hauptapplikationsfelder sind neben der Hausenergieversorgung auch die Stromversorgung für Lastkraftwagen und Personenkraftwagen (Auxiliary Power Units, *APU*) und langfristig auch ein Reformer/Brennstoffzellensystem als Range-Extender eines batteriebetriebenen Elektrofahrzeuges.

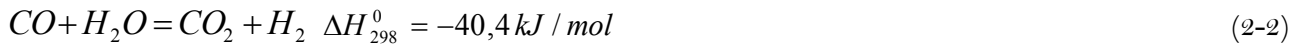
Die existierenden Reformerkonzepte basieren im Falle mobiler Applikationen zumeist auf der rein katalytischen Reformierung unter den Bedingungen der Partialoxidation, der autothermen Reformierung oder der Wasserdampfreformierung. Unabhängig von der technischen Ausführung (monolithisch, Festbett, Plattenwärmetauscher) leiden diese Systeme vor allem bei höhermolekularen Brennstoffen an Verkokungsproblemen durch den höchstmolekularen Anteil des Feeds. Im Falle der autothermen Reformierung und der Partialoxidation kommt das Problem der Ausbildung von Hot Spots durch die Exothermie der Reaktionen hinzu [29]. Diese beschränken die Lebensdauer des Katalysators durch Sintervorgänge und schaffen Materialprobleme. Hochtemperaturbeständige Katalysatoren haben dagegen den Nachteil einer vergleichsweise geringen Aktivität, was die Reaktorgröße auf Dimensionen anwachsen lässt, die für mobile Applikationen nicht mehr akzeptabel sind. Die drei unterschiedlichen Wege der Reformierung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen sind wie folgt: Dampfreformierung, partielle Oxidation und oxidative Dampfreformierung (autotherme Reformierung). Diese drei Prozesse werden in diesem Kapitel beschrieben.

2.1.1. Dampfreformierung

Die Dampfreformierung folgt der Reaktion:



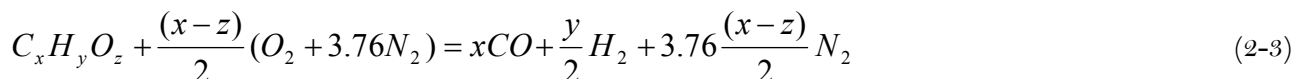
Außer Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden enthält das Reformat bei der Wasserdampfreformierung normalerweise signifikante Mengen nicht umgesetzten Wasserdampfes, der mit dem CO die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) eingeht:



Diese Reaktion erhöht die Wasserstoffkonzentration im Reformat. In den meisten Fällen stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht dieser Reaktion auch im Reformier ein.

2.1.2. Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation erfolgt nach der Gleichung (2-3):

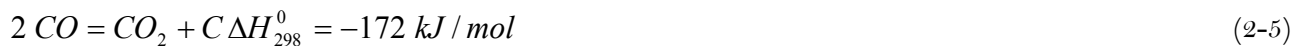


Die PO_x ist wesentlich schneller als die Wasserdampfreformierung und läuft üblicherweise in diffusionslimitierten Regime ab [30]. Die katalytische Reaktion von Kohlenwasserstoffen (z.B. Oktan) über Rhodium beschichteten Metallschäumen zeigt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 250 °C) nennenswerte Oktan-Umsätze [31]. Jedoch liegen die Reaktionstemperaturen in praktischen Systemen (unabhängig ob diese auf der Basis katalytischer oder nichtkatalytischer Prozesse arbeiten) recht hoch, meist bei Temperaturen oberhalb von 800 °C. Eduktseitig erfordert die PO_x lediglich die Dosierung von Luft und Brennstoff, was einen deutlichen Vorteil gegenüber Dampfreformierungssystemen darstellt, die stets auch einen Verdampfungsprozess für das Wasser beinhalten. Bei der PO_x beobachtet man verschiedene unerwünschte Nebenreaktionen [32]. Gelegentlich kommt es zu einer Totaloxidation des Brennstoffes. Dies kann in praktischen Anwendungen sogar durch einen absichtlichen Luftüberschuss dazu genutzt werden, durch das bei der Verbrennung gebildete Wasser eine produktseitige Wassergas-Shift-Reaktion zu erzielen. Besonders kritisch ist bei der PO_x die Koksbildung durch eine Reaktion zwischen CO und Wasserstoff, was zu einer Desaktivierung des Katalysators durch die Blockierung aktiver Zentren, im Extremfall sogar des gesamten Reaktors führt.



Diese Reaktion kann unterdrückt werden, wenn zusätzlich Wasserdampf in das Feed dosiert wird, um das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben, womit man beim autothermen Reformieren angelangt ist

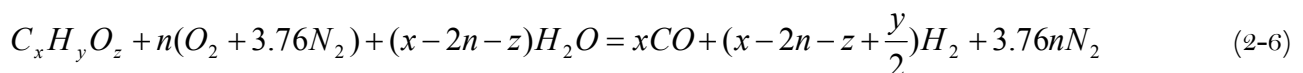
(siehe unten). Der Kohlenstoff kann auch über die Boudouart-Reaktion gebildet werden, nach der folgenden Gleichung (2-5):



Pennemann et al. [33] untersuchten die partielle Oxidation von Propan und fand, dass die Koksbildung auf einem beschichteten mikrostrukturierten Testreaktor durch diese Boudouart-Reaktion erfolgt. Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass das im Edelstahl enthaltende Ni die aktive Spezies war. Das Beschichten von nicht katalysatortragenden Oberflächen im Reaktor mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterdrückte die Koksbildung.

2.1.3. Oxidative Dampfreformierung oder autotherme Reformierung

Die oxidative Dampfreformierung oder autotherme Reformierung ist eine Kombination der Partialoxidation mit der Dampfreformierung



Durch den Energieverbrauch der endothermen Wasserdampfreformierung kann die Gesamtreaktion autotherm eingestellt werden, wobei in einem praktischen System auch Wärmeverluste zur Umgebung ausgeglichen werden müssen. Es existiert für jeden Energieträger ein O/C -Verhältnis, bei dem der Reformierprozess einen optimalen Wirkungsgrad erzielt. Beispielsweise beträgt dieser Wert für Methan $O/C = 0,89$ [34].

2.2. Plasmatechnologie

Die Plasmatechnologie oder die Plasmasysteme zur Reformierung bieten eine mögliche Lösung zur Überwindung einiger Nachteile im Zusammenhang mit "On-board"-Reformierung von Kohlenwasserstoffen aufgrund einer hohen Kompaktheit und hoher Reaktivität bei niedrigen Temperaturen [35]. Die Energie, die für die Reformierungsreaktion erforderlich ist, wird möglicherweise durch elektrische Ladungen dem Prozess zugeführt. Allerdings können die Plasmasysteme alternativ als eine Art "Katalysator" für die konventionelle Reformierung verwendet werden, was zu höheren Ausbeuten an Reformat und möglicherweise höheren Wirkungsgraden führen kann [35]. Plasma ist ein ionisiertes Gas, das bei vielen Verfahren durch elektrische Entladungen erzeugt wird. Es ist ein Medium hohen Energiegehaltes, in dem viele chemische Reaktionen verstärkt werden. Beispielsweise wird Plasma dementsprechend bei sehr vielen organischen Synthesen, dabei Radikalmechanismen folgend, angewendet. Zusätzlich wird weiterhin das Plasma bei Reforming-Reaktionen von gasförmigen Brennstoffen genutzt. Die Wirkung von Plasma wird für die chemischen Reaktionen in flüssiger Phase noch untersucht [35].

Die Plasmen können als thermisches oder nicht-thermisches Plasma (Nicht-Gleichgewichtsplasma) klassifiziert werden. Der Unterschied zwischen den beiden Arten von Plasma liegt in der Temperatur des ionisierten Gases und die Energie der Elektronen, die während der Ionisation erzeugt werden. Das Produkt der Reformiervorgänge in beiden Plasmen ist vergleichbar, aber der Energieverbrauch ist bei dem thermischen Plasma deutlich höher. Der größte Teil der Energie wird zum Aufheizen der Teilchen benötigt. Daher basieren die modernen Anwendungen von Plasmen auf den nicht-thermischen Plasmen als Reformiervorgang, um die Energiebarriere für die Reformierung durch die Förderung der Produktion von Radikalen zu überwinden [36].

Die Erzeugung eines nicht-thermischen Plasmas wird in verschiedenen Systemen durchgeführt, die sich in der Gestaltung des Reaktors, des angewandten Drucks (hauptsächlich atmosphärischem Druck) und der Stromquelle unterscheiden. Die meisten dieser Systeme werden als eine Lösung für die "On-board"-Reformierung untersucht [36]. Nachteilig ist dabei eine hohe Komplexität der Systeme. Der Hauptnachteil der Plasmatechnik ist im Vergleich zur katalytischen "On-board"-Reformierung, dass die Energieversorgung nicht einfach aus dem Brennstoff oder gar dem Abgas gewonnen werden kann, Effizienzverlusten führen kann. Dennoch kann nicht-thermisches Plasma auch als "Katalysator" in der Unterstützung der herkömmlichen Reformierung genutzt werden und das Ergebnis ist möglicherweise eine erhöhte Produktivität und Energiegewinnung [36].

2.2.1. Mikrostrukturierte Plasmareaktoren

Nicht-Gleichgewichtsplasmen erzeugen Elektronen hoher Temperatur ("hot electrons"), die Edukte unter Moleküldissoziation zu reaktiven Intermediaten bei niedrigen Gastemperaturen umwandeln, die dann weiter reagieren [37]. Die Entladungsmethode ist seit mehr als einem Jahrhundert bekannt und ist eines der einfachsten Verfahren, um ein nicht-thermisches Plasma zu erhalten, wobei ein sehr hoher Wechselstrom (AC) an die Elektroden angelegt wurde, von denen mindestens eine mit einem dielektrischen Material, wie beispielsweise Glas bedeckt ist [38]. Stabile und kalte Plasmen und damit Ionen und Radikale können bei Raumtemperatur erzeugt werden [38, 39]. Die sehr kleinen Elektrodenabstände in Mikroplasmareaktoren haben niedrige Zündspannungen und die Ausbildung eines homogenen Plasmas bei hohem Druck und hoher Energieeffizienz zur Folge. Kleine Reaktorvolumina erlauben eine gute Kontrolle über die Verweilzeit, so dass der Anteil konsekutiver Reaktionen minimiert werden kann [40]. Plasma-Mikroreaktoren wurden für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt, wie die CF_4 -Reinigung [41], die direkte Hydroxylierung von Benzol und Toluol mit Sauerstoff [42], die Nanopartikelsynthese [43, 44] und die oxidative Umwandlung von Propan in Gegenwart eines MgO -Katalysators [45, 46]. Beispielsweise erfolgte die Reinigung von CF_4 in einem Mikroreaktor basierend auf einem mikrostrukturierten Elektrodensystem (MSE = micro-structured electrode system), wie in der Abbildung 2-1 dargestellt ist. Das System arbeitete mit einer hochfrequenten elektrischen Leistung, die an die ineinandergreifende kammartige Kondensatorstruktur angelegt wurde, so dass sich ein homogenes Plasma bildete. Das Plasma wurde zwischen den MSE -Elektroden mit einer optimalen Geometrie der Struktur von $70\ \mu m$ (Elektrodenabstand) und $1350\ \mu m$ (Breite) gezündet. Die verwendete Spannungsquelle hat $13,56\ MHz$ (Modell: *ENI ACG-6B*). Es wurde gezeigt, dass in den MSE Mikroreaktoren über 70 % des zugeführten CF_4 und NO bei atmosphärischem Druck durch die angelegte Generatorleistung und die aufgebrauchte Leistungsdichte zersetzt werden kann [47, 48].

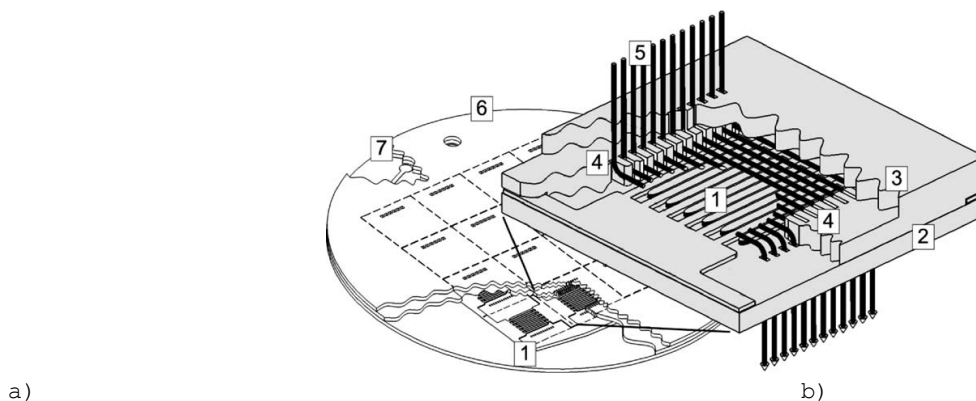


Abbildung 2-1: (a) Schema des Multireaktors und (b) des einzelnen Mikroreaktors zusammen mit der Gasrichtung: (1) Mikrostrukturierte Elektroden als Plasmaquelle, (2) Keramiksubstrat, (3) Foturan® als Glaskonstruktion bildet die Reaktionskammer, (4) der Einlass und der Auslass des Reaktors enthalten Lamellen, um einen Strömungswiderstand zu erstellen, (5) die Gasrichtung, (6) einzelner Mikroreaktor als Entwurf in einem 4×4 -Array in dem Multireaktor, (7) Zufuhr der Hochfrequenzleistung von zwei Kontaktflächen an der Oberseite des Wafers [41].

Ein Mikroreaktor wurde für die Hydroxylierung von Benzol und Toluol unter Verwendung von nicht-thermischem Plasma eingesetzt, wobei das Plasma in diesem Fall durch eine dielektrische Barriereentladung (DBD) bei atmosphärischem Druck erzeugt wurde. Der Mikroplasmareaktor wird in der Abbildung 2-2 schematisch gezeigt.

Die Dimensionen des Reaktors im Querschnitt betrugen $100\ mm$ (Länge) und $70\ mm$ (Breite). Die gefertigten Elektroden waren aus hitzebeständigen Aluminium-Bändern ($50\ mm$ -lang und $28\ mm$ -breit) auf Glasplatten befestigt, die als dielektrisches Material dienen. Außerdem wurden Teflon-Plättchen mit verschiedenen Dicken als Abstandhalter verwendet, um den Abstand zwischen den Elektroden zu verändern. Die Stromversorgung, die bei der Arbeit von Sekiguchi [42] verwendet wurde, war eine Wechselspannungsquelle mit einer Spannung bis zu $16\ kV$, die von einer kommerziellen Stromversorgung ($100\ V$ und $50\ Hz$) gespeist wurde. Der Elektrodenabstand war $0,2$ bis $3\ mm$.

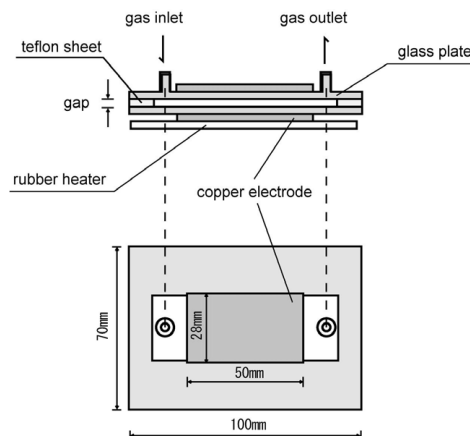


Abbildung 2-2: Mikroplasmareaktors für die direkte Hydroxylierung von Benzol und Toluol mit Sauerstoff [42].

Die Ergebnisse zeigen, dass sich als Oxidationsprodukte bei der Reaktion von Benzol unter Plasmabedingungen Phenol und C_4 -Verbindungen bilden. Außerdem wurden noch CO_2 , CO und H_2 detektiert. Währenddessen kann die Reaktion von Toluol wegen der Hydroxylierung zu Kresol, Benzaldehyd, Benzylalkohol und auch C_4 -Verbindungen führen. Durch die Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus in dem Mikroplasmareaktor konnten diese Produkte aufgrund (i) der Oxidation des aromatischen Rings und einer funktionellen Gruppe auf dem Ring und (ii) der Spaltung des aromatischen Rings oder der Dissoziation der funktionellen Gruppe auf dem Ring klassifiziert werden.

Abbildung 2-3 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus einer Mikroentladung für maskenloses Ätzen von Silizium in der Arbeit von Sankaran [43]. Diese Art von Hochdruck-Mikroentladungen ist vielversprechend im Hinblick auf die Produktion von Lichtquellen-Ionen und Radikalen und bietet einige Vorteile in der Materialbearbeitung. Sie hat bessere Anwendungsmöglichkeiten im Vergleich zu anderen konventionellen Entladungen. Wie in der Abbildung 2-3 zu erkennen ist, zeigen die hier dargestellten Ergebnisse nach dem Ätzen bei Verwendung einer Matrize-Maske die Bildung von Entladung nur in dem Musterausschnitt. Die Maske besteht aus einem dünnen Metall-Dielektrikum (Polyimid) als Struktur. Sie wird gegen einen Si-Wafer gedrückt und mit der oberen Schicht aus Kupfer zu einem Stromkreis geschlossen. Es findet eine Muster-Übertragung ("pattern-transfer") statt, wenn die Profilform erscheint. Durch die Expansion des Plasmas durch die Profilform in die Löcher werden die Ätzungen begrenzt. Die Experimente zeigen nämlich, dass eine Anwendung mittels Mikroentladungen anschließend zu einer Quelle für die Radikalbildung bei der Materialabscheidung führen kann. Es wurde gezeigt, dass durch die Mikroentladungen in Form von Metall-Kapillaren und durch eine kurze Reaktionszeit die Produktion von spezifischen Radikalen begünstigt werden kann. Dieses Konzept wurde erfolgreich für die CH_4/H_2 -Chemie zur Abscheidung von Diamant auf einem beheizten Mo-Substrat untersucht. Es konnte eine gute Qualität der Mikro- und Nano-Diamant-Kristalle mit hoher Qualität hergestellt werden.

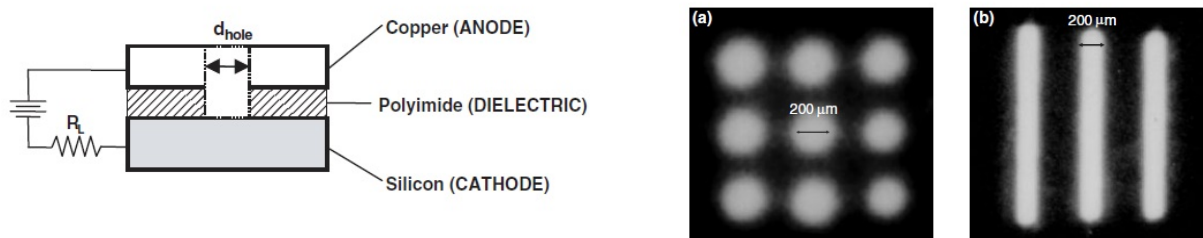


Abbildung 2-3: (links): Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus der Mikroentladung für maskenloses Ätzen von Silizium (Strombegrenzungswiderstand von $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ und (rechts): Aufnahmen von CH_4/Ar (1:3) Mikro-Arrays bei Entladung 20 Torr in Kupfer-Polyimid-Kupfer-Anordnung für: (a) ein 3×3 -Arraymatrix von $200 \text{ }\mu\text{m}$ Löcher (Pitch = $400 \text{ }\mu\text{m}$) und (b) eine Anordnung von jeweils 3 Zeilen mit einer Breite von $200 \text{ }\mu\text{m}$. Die Entladeströme waren $0,6 \text{ mA}$ und 3 mA [43].

In der Arbeit von Trionfetti et al. [45] wurde die oxidative Spaltung von Propan in einem Mikroplasmareaktor in Gegenwart eines Katalysators untersucht. Dielektrische Barriereentladung (DBD) erlaubte die Bildung eines kalten Mikroplasmas im Reaktor. Es besteht aus energetischen Elektronen, so dass aufgrund der unelastischen Kollision Propanmoleküle aktiviert werden können. Eine schematische Darstellung des Mikroplasmareaktors ist in Abbildung 2-4 zu sehen. Die Entladung aktiviert die Bildung von Radikalen aus Propan bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck. Dies geschieht durch eine hohe Spannung (5-10 kV), die mit einer Frequenz von 60 kHz an einer Kupfer-Elektrode angelegt wurde, während die andere Elektrode geerdet ist (siehe Abbildung 2-4). So wird das Plasma durch dielektrische Barriereentladung (DBD) im Mikroreaktor mit einer Ausgangsleistung zwischen 2 und 25 W erzeugt. Das Plasma in der DBD Konfiguration produziert hochenergetische Elektronen und wird durch eine große Anzahl von Filamenten, die aus Mikroentladungen (Ionisation des Mediums durch die Elektronen) jeweils in Nanosekunden entstehen, charakterisiert [49]. Die energetischen Elektronen (im Bereich von 3-4 eV) können Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck aktivieren [50]. Die Anzahl der Mikroentladungen hängt von vielen Faktoren ab: (i) die angelegte Spannung an den Elektroden, (ii) der Abstand zwischen den Elektroden, (iii) die relative Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Barriere, (iv) das verarbeitete Gas [51].

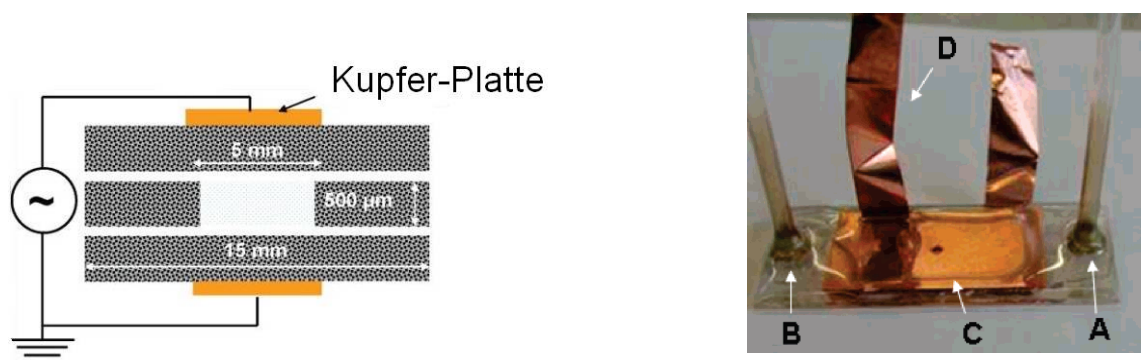


Abbildung 2-4: (links): Draufsicht des verwendeten Mikroplasmareaktors aus Pyrex: (A, B) Einlass und Auslass, (C) Kupfer-Platte, (D) Stromversorgung mit angeschlossenen Klebstoff-Kupferfolien; (rechts): schematische Darstellung der Querschnittsansicht zusammen mit den drei Platten aus Pyrex [45].

Die relative Dielektrizitätskonstante einer dielektrischen Barriere kann die Höhe der Ladung beeinflussen und hängt stark von dem angelegten elektrischen Feld ab. Dieser Parameter spielt eine entscheidende Rolle bei der Plasmabildung [52]. Die kurze Lebensdauer der Stromspitzen (Nanosekunden) hilft bei der Minimierung der lokalen Erwärmung. Darüber hinaus ermöglichen das geringe Volumen und das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des Mikroreaktors einen schnellen Abtransport der erzeugten Wärme bei der Oxidation von Propan [44]. Der gesamte Gasdurchsatz betrug 15 ml/min und das Feed setzte sich aus Propan (10 %) und Sauerstoff in Helium (1-10 %) zusammen. Der Mikroplasmareaktor wurde bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck betrieben. Es wurde eine homogene gut kristalline Schicht von MgO und Li/MgO-Katalysatoren (25 µm Dicke) unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens in den Mikrokanal abgeschieden. Der Li/MgO-Katalysator zeigte einen höheren Propanumsatz von 30 % für 5 wt.% Li/MgO (Feedvolumenstrom = 15 ml/min (10 % Propan und 1 % Sauerstoff in Helium) und eine Leistung von 3 W. Außerdem zeigte sich durch die Aktivierung von C-C und C-H-Verbindungen bei Raumtemperatur mit dem Plasma eine hohe Olefin-Selektivität für den Li/MgO Katalysator im Vergleich zum MgO-Katalysator. Bei niedrigen Temperaturen ist ein effizienter Kontakt der Radikale mit der Katalysatoroberfläche gegeben. Die Ergebnisse zeigten auch, dass (i) die Radikale aus dem DBD, die in der Gasphase gebildet werden, sich in Abhängigkeit von der Oberfläche des Katalysators unterscheiden und (ii) die Oberfläche des Li/MgO-Katalysators durch die Bildung von $[Li^+O^-]$ -Zentren selektiver ist als die von MgO und (iii) ein F-Typ-Defekt erzeugt wurden der in der Lage ist, bei Raumtemperatur zu reagieren. Überraschenderweise wurden große Mengen von C_4/C_4^+ Produkten mit höherem Molekulargewicht als Propan ebenfalls beobachtet. Ursache hierfür scheint eine C-C-Bindungsbildung zu sein.

In einem anderen Mikroplasmareaktor wurden C_3H_8 Moleküle durch die Kollisionen mit erzeugten Elektronen aus dem Plasma direkt aktiviert oder umgewandelt. Die Aktivierung erzeugte C_3H_7 Radikale durch die Spaltung von C-H-Verbindungen und erfolgte nach der Gleichung (2-7). Diese kann außerdem eine

Radikalkettenreaktion initiieren. So wurde die Reaktion nach der Gleichung (2-6) stark von der Anzahl der übertragenen Ladungen beeinflusst. Die Radikale sammeln sich direkt auf der dielektrischen Oberfläche und dieser Vorgang wird von der relativen Dielektrizitätskonstante beeinflusst [53].



Darüberhinaus kann die Propan-Aktivierung auch über den Umweg einer Aktivierung des Sauerstoffs durch das Plasma erfolgen. Der atomare Prozess, der in dem thermischen Plasma dann abläuft, ist dann die Dissoziation von O_2 durch die Elektronen. In der Literatur wurde berichtet, dass die Dissoziation von Sauerstoff nach den beschriebenen Reaktionsgleichungen (2-8) [45] und (2-9) [54] erfolgen kann:



Die O-Spezies aus Propan, die in der homogenen Phase entstanden sind, können die C-H-Spaltung in Alkanen verursachen. So können beispielsweise Methan [55] und Ethan entstehen [56]. Bei Propan entstehen außerdem Propyl- und Hydroxylradikale, nach der Gleichung (2-9):



In der Tat beobachtet man in der Arbeit von Trionfetti et al. [45], dass der erhöhte Propanumsatz in dem Mikroreaktor ohne Katalysator während des gemeinsamen Einspeisens von Sauerstoff etwa 22 % beträgt. Ansonsten betrug der Propan-Umsatz 15 % in Abwesenheit von Sauerstoff unter identischen Bedingungen, was den oben beschriebenen Reaktionspfad über Gleichung (2-10) bestätigt. Autoren aus derselben Gruppe beobachteten auch, dass durch Zugabe von Sauerstoff die Anzahl und die Konzentration der transportierten Radikale ansteigt [57]. Tatsächlich reagieren die C_3H_7 Radikale schneller mit O_2 , so bilden sich die Hydroperoxyl-Radikale (HO_2), die mit Propan-Molekülen weiter reagieren können, um H_2O_2 zu bilden. Die Zersetzung von H_2O_2 führt auch zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen ($\text{OH}\cdot$), die die wichtigsten Kettenverbreiter sind. Alle diese Faktoren können Radikalkettenreaktionen initiieren, aber der Hauptunterschied ist, dass diese Ausbreitungs- und Kettenfortpflanzungsreaktionen bei Raumtemperatur stattfinden [58].

Der gleiche Versuchsaufbau wurde auch bei der Arbeit von Agiral et al. [46] verwendet. Die Untersuchungen wurden bei Feedvolumenströmen im Bereich von 10 bis 20 ml/min durchgeführt. Die Feedzusammensetzung wurde zwischen 10 % Alkan in Helium und 100 % Alkan variiert. Die Stromversorgung erzeugte Ausgangsspannungen zwischen 1 und 25 kV bei Frequenzen von 20 bis 60 kHz. Dies entspricht einer Leistung von 2 bis 25 W. Die durch das Plasma absorbierte Energie wurde entsprechend aus den "V-Q-Lissajous"-Figuren, unter Verwendung eines Oszilloskops berechnet [59]. Die resultierenden Plasmen waren bei den durchgeführten Experimenten stabil bei einer Leistungsaufnahme von 3 W. Es wurden unter diesen Bedingungen typischerweise Propan-Umsätze von 15 % bis 20 % beobachtet.

Um die dominanten Reaktionswege im Plasma für den Propan-Umsatz als Prozess zu verstehen, wurde ein kinetisches Modell entwickelt [60]. Bei der Simulation wurde angenommen, dass die Plasmaverfahren bei atmosphärischem Druck und konstanter Temperatur (298 K) ablaufen. Die Modellierung der Ergebnisse basierte auf dem "well-stirred"-Reaktor-Modell und dieses Modell half, die zeitlich gemittelte Verteilung der Spezies durch die Lösung der Bilanzgleichungen für die Spezies, Masse, Gas und Elektronenenergie mit Hilfe von Chemkin 4.1 zu bestimmen [61]. Die Simulation beschäftigt sich mit der Lösung der Boltzmann-Gleichung durch die Anwendung von BOLSIG+Software [62] für die Berechnung der Elektronenenergieverteilungsfunktion und die Anwendung eines Reaktor-Modells zur Bestimmung der Elektronenenergie mit einer Energiebilanz der detaillierten Elektronenabbaukinetik.

Die Reaktionsmechanismen basieren auf sogenannte neutral-neutral Chemie ("neutral-neutral chemistry"), Elektronenstrahl-induzierter Dissoziation, Schwingungs- und elektronischen Anregungen, Ionisations- und Ionen-neutralen Reaktionen ("ion-neutral reactions") und Rekombination von Ionen an den Wänden. In dem Modell wurden 38 neutrale Moleküle und mehr als 200 Reaktionen berücksichtigt. Bei Reaktionen mit Kohlenwasserstoffradikalen wurde angenommen, dass sie eine wichtige Rolle in dem Propan-Plasma spielen. Die wichtigsten Radikale sind H , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_3 , C_2H_5 , C_3H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 . Es gibt darüber hinaus noch Ionisation, Dissoziative-, Schwingungs- und elektronische Anregungsprozesse. Insgesamt sind über 80 Elektronenstoß-Reaktionen von H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} vorgesehen. Als

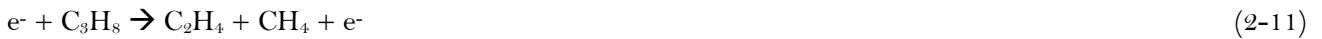
Oberflächenreaktionen wurden auch die Rekombination von positiven Ionen und Elektronen an der Wand vorgeschlagen, damit die Anregungsenergie als Ablagerungen in der Fläche freigegeben wird. Außerdem wurden für alle Oberflächen (Seiten, oben und unten) einheitliche Bedingungen angenommen [46].

In der Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Reaktionen für Propan unter Plasma-Bedingungen im Mikroreaktor zusammengefasst. Die angeführten negativen Koeffizienten für Propan stehen für den Verbrauch der Radikale während die positiven Koeffizienten die Produktion von Radikalen angeben. Die Reaktionen in der Tabelle 2.1 umfassen jeweils: (i) Propan Moleküle, (ii) diejenigen Radikale, die in höheren Konzentrationen vorliegen, (iii) freie Elektronen (e^-). Insbesondere sind die dominanten Reaktionswege aus der Tabelle 2.1 wichtig, die die Umwandlung von Propan ausschließlich durch Elektronenstoß und durch Dissoziationsreaktionen betreffen [46].

Tabelle 2.1: Die wichtigsten Reaktionen für Propan (Verbrauch/Produktion) unter Plasma-Bedingungen im Mikroreaktor, die von der Reaktionsgeschwindigkeitsanalyse bestimmt wurden [46].

Nr.	Normierte Koeffizienten (Produktionsrate) für Propan Produktion und Verbrauch	
1.	$e^- + C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 + e^-$	-0,107
2.	$e^- + C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + 2H + e^-$	-0,027
3.	$e^- + C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 + e^-$	-0,666
4.	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$	0,738
5.	$C_3H_7-1 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	0,048
6.	$C_3H_7-1 + H \rightarrow C_3H_8$	0,122
7.	$C_3H_7-1 + C_3H_7-2 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	0,011
8.	$2C_3H_7-1 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	0,073
9.	$C_3H_8 + CH_2 \rightarrow n-C_4H_{10}$	-0,092
10.	$C_3H_8 + CH_2 \rightarrow i-C_4H_{10}$	-0,039
11.	$C_3H_8 + H \rightarrow H_2 + C_3H_7-1$	-0,047

Die wichtigste Reaktion für Propan ist der Verbrauch von Radikalen, die durch Elektronenstoß zu Ethen und Methan führen kann, nach der Gleichung (2-11) aus der Arbeit von Agiral et al. [46]:



Außerdem kann unter Plasmabedingungen die Rekombination von Radikalen wie CH_3^\bullet und $C_2H_5^\bullet$ zurück zur Propanbildung (Reformierung von Propan) führen und zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen ab C_3 . Die Gleichungen sind wie folgt:



Die Tabelle 2.2 zeigt noch den Vergleich der Selektivität der Produkte ohne Sauerstoffzugabe für zwei verschiedene Propan-Umsätze im Mikroplasmareaktor bei Raumtemperatur und bei atmosphärischem Druck. Bei höherem Propanumsatz von 18,5 % im Vergleich zu einem Propanumsatz von 7,4 % sind die Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht als Propan ($\geq C_4$ und C_4^+) die wichtigsten Produkte. Dieses Ergebnis wird durch den verbesserten C-C-Kupplungsmechanismus erzielt.

Tabelle 2.2: Umwandlung von reinem Propan. Vergleich der Produktselektivitäten für zwei verschiedene Propan-Umsätze im Mikroplasmareaktor bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck [46].

C ₃ H ₈ -Umsatz [%]	Produktselektivitäten [%]					
	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₂	$\geq C_4$
7,4	25,3	16	19,0	16	7,20	16,5
18,5	18,60	16,1	15,20	15,5	8,60	26

Basierend auf den Produktselektivitäten, die unter den untersuchten Bedingungen bei der Umwandlung von Propan in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet wurden, kann möglicherweise das Reaktionsnetzwerk so ablaufen, wie in der Abbildung 2.5 gezeigt. Diese Abbildung stellt eine schematische Darstellung über die dominanten Reaktionswege für C_1 , C_2 , C_3 und C_4 Kohlenwasserstoffe dar [46]. Insbesondere die Gruppe von Agiral et al. [46] schlägt als den ersten Schritt die Dissoziation von Propan unter Einwirkung der Elektronen vor, die zu den wichtigsten Reaktionsprodukten und Radikalen führt. Darüber hinaus können mehrere Kettenreaktionen mit H - und Kohlenwasserstoffradikalen stattfinden, so dass die Radikale sich schnell kombinieren, um die wichtigsten Produkte zu bilden. So spielt während des Propanumsatzes in Anwesenheit von Plasma in einem geschlossenen kleinen Volumen die Radikaldichte und die Feinabstimmung der Produktselektivität eine zentrale Rolle. Darüber hinaus ist die niedrige Temperatur für die Aktivierung des Propanumsatzes in der vorliegenden Form der Auslöser.

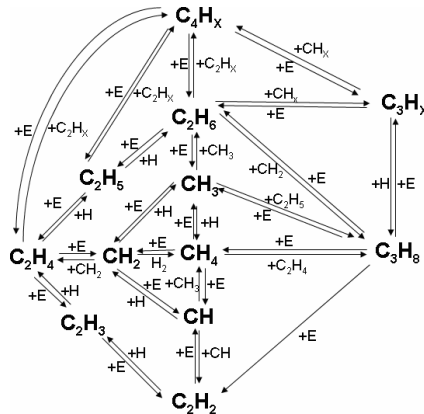


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Propan-Umsatzes mit dominanten Reaktionswegen [46].

Kohlenstoff-Nanofasern-(CNF_s) und Wolframoxid-($W_{18}O_{49}$) Nanodrähte wurden in einem kontinuierlichen Mikroplasmareaktor eingebaut, um die Reaktivität und Effizienz der dielektrischen Barrierenentladung (DBD) bei atmosphärischem Druck zu erhöhen. Feldemissionen von Elektronen aus den Nanostrukturen liefern freie Elektronen und Ionen während der Mikroplasma-Produktion. Bei diesem Einbau wurde eine Reduzierung der Durchbruchspannung im Vergleich zu ebenen Elektroden, eine höhere Anzahl von Mikroentladungen und ein höherer Energieeintrag bei gleicher angelegter Spannung beobachtet [63]. Diese Nanostrukturen wurden in einem Glas-Mikroreaktor-Kanal platziert und dienten als Elektroden. Die dielektrische Barrierenentladung (DBD) mit Wolframoxid-($W_{18}O_{49}$) Nanodrähten und der Umsatz von CO_2 mit CNF_s wurden mit der Entladung von Planarelektroden ohne Nanostrukturen verglichen. Die Ergebnisse zeigen einen höheren Umsatz von CO_2 mit CNF_s -Elektroden als mit ebenen Elektroden im Mikroplasmareaktor. Die Abbildung 2-6 zeigt den Chip basierten Mikroplasmareaktor mit wachsenden Kohlenstoff-Nanofasern (CNF_s) und Wolfram-Nanodrähten, die direkt in einem kontinuierlichen Fluss des Mikroplasmareaktors integriert sind.

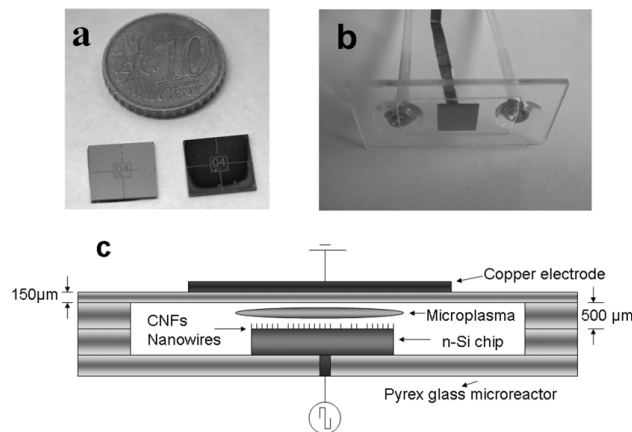


Abbildung 2-6: (a) Silizium-Chip vor und nach der CVD-Beschichtung, (b) Mikroplasmareaktor und (c) allgemeines Schema der Vorrichtung [63].

Abbildung 2-7 zeigt die Umwandlung von CO_2 über *CNFs*-Elektroden und ebene Elektroden. Bei gleichen gemessenen Spannungen für die beiden Elektroden zeigte die Anordnung mit ebenen Elektroden einen erhöhten Energiebedarf, was darauf hindeutet, dass die Zahl der dissoziativen elektronischen Anregungen im Kanal erhöht wird. Die *CNFs*-Elektroden können auch die Oberflächenchemie ändern und eröffnen neue Reaktionswege auf der Oberfläche.

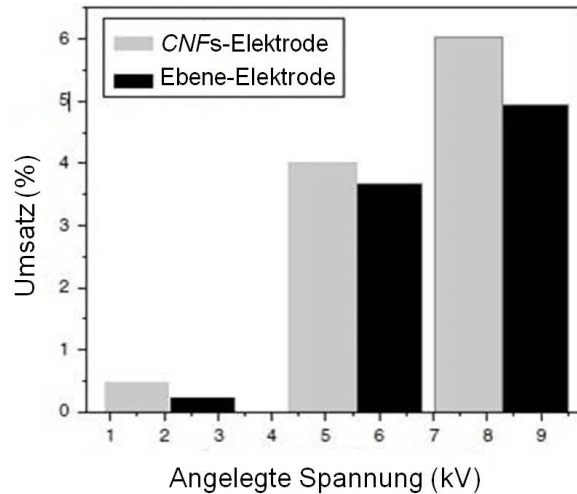


Abbildung 2-7: CO_2 Umsatz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung auf *CNFs*- und ebenen Elektroden ($f = 1 \text{ kHz}$) [63].

Einen weiteren Ansatz zur chemischen Prozessintensivierung basierend auf dem Mikroplasmareaktor zeigt die Arbeit von Linder [64]. Die Mikroplasmen wurden in dieser Arbeit in einem sub-mm-Volumen generiert, das eine hohe Dichte von reaktiven Ionen, Radikalen und Elektronen besitzt. Diese Art von Plasma unter atmosphärischem Druck und nahezu Raumtemperatur ist besser für die praktische Anwendung geeignet. Bei den Experimenten wurde ein mikrostrukturierter Plasmareaktor verwendet, um die Reformierung von Methanol zu einem wasserstoffreichen Produktstrom zu intensivieren und für energietechnische Anwendungen wie Brennstoffzellen besser nutzbar zu machen.

Die Abbildung 2-8 zeigt die schematische Darstellung des verwendeten Mikroplasmareaktor basierend auf der sogenannten "Microhollow cathode discharge (*MHCD*)". Die Plasmaerzeugung findet in dem Hohlraum statt, der als "hollow" bezeichnet wird und aus einer Anode und Kathode und einem separaten Bereich besteht, wo das Plasma getrennt gebildet wird [65].

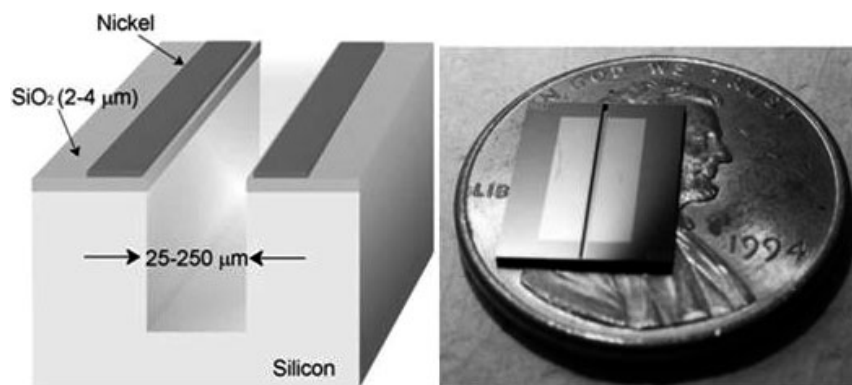


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des "Microhollow cathode discharge (*MHCD*)"-Mikroplasmareaktor, (links): 3D-Schema des Chips mit den wichtigsten Schichten und Dimensionen und (rechts): Mikrofabrizierter Plasmareaktor-Chip im Vergleich zu einer Münze [64].

Die *MHCD* bietet auch den Vorteil, dass sie mit Gleichstrom (*DC*) und einer vereinfachten Elektronik arbeiten kann. Während die ursprünglichen *MHCDs* in der Konfiguration zylindrisch waren, wurde hier entschieden, den Kathode-Hohlraum als Mikrokanal für das durchströmende Feed zu gestalten, in dem das Plasma

entstehen kann [64]. Der Mikroplasma-Chip wurde mittels *MEMS*-Technik angefertigt [66]. Es wurde unter den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ein Methanol-Umsatz zwischen 7 % und 47 % beobachtet. Die Umwandlung von Methanol zeigte die Hauptprodukte von H_2 , CO , H_2O und C und darüber hinaus CH_4 , CO_2 und C_2H_2 , die in geringen Mengen nachweisbar waren. Außerdem zeigt die Arbeit von Lindner [64] die einzigartige Natur des Mikroplasmas als reaktive Umgebung. Durch die sub-mm-Geometrie und die *MHCD*-Konfiguration wurden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu makrostrukturierten Plasmareaktoren gemessen [64]. Die Reduzierung des Gesamtvolumens des Hohlraums, die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionspartner und die niedrigere Leistungsdichte führen zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades.

Zusätzlich ist die Reduzierung der Betriebsspannung eine Herausforderung, da die minimale Leistung, die ein Plasma-Reaktor braucht, von einer Reihe von Faktoren im Zusammenhang mit der Geometrie der Vorrichtung und der Gaszusammensetzung abhängt. So können bestimmte Mikro/Nanostrukturen eine Verringerung des Energiebedarfs ermöglichen. Zum Beispiel können Entwicklungen wie ein pyramidenförmige Hohlraum-Struktur [67, 68], die Kohlenstoff-Nanoröhren [69, 70] und als Alternative die dielektrischen Schichten [71] die erforderliche Leistungsaufnahme drastisch verringern.

Die Arbeit von Nozaki et al. [72] berichtet über eine direkte und selektive Synthese von organischen Sauerstoffverbindungen, wie Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure via partieller Oxidation von Methan bei Raumtemperatur durch die Anwendung von nicht-thermischer Plasmaentladung im Mikroreaktor. Dazu wird die Wärme, die durch partielle Oxidation von Methan erzeugt wird, effizient aus der Mikroreaktor-Konfiguration entfernt: flüssige Komponenten kondensieren an der Reaktorwand und werden vom O_2 -reichen reaktiven Plasma entfernt, in dem eine selektive Synthese von Oxygenaten und hohe Methan-Umsätze erreicht werden. Es wurden organische Sauerstoffverbindungen mit einer Ausbeute von 5 %- 20 % und einer Selektivität von 30 %-70 % erzeugt. Neben den Oxygenaten entstand noch Synthesegas mit einer Selektivität von 40 % und einem H_2/CO -Verhältnis von 1 [72]. Die dargestellte nicht-thermische Entladung in dem Mikroreaktor (siehe Abbildung 2-9) erzeugt unkonventionelle thermochemische Bedingungen, die eine bessere Kontrolle über die Prozessparameter für eine selektive Synthese ermöglicht [45, 46, 58, 63]. Der Mikroplasmareaktor hat ein neuartiges, einfaches Design und erfordert keine gefährlichen oder teuren Materialien wie Palladium, Platin, ionische Flüssigkeit, oder Quecksilber. Außerdem macht die Reduzierung der Betriebstemperatur die Verfahren wirtschaftlich noch attraktiver.

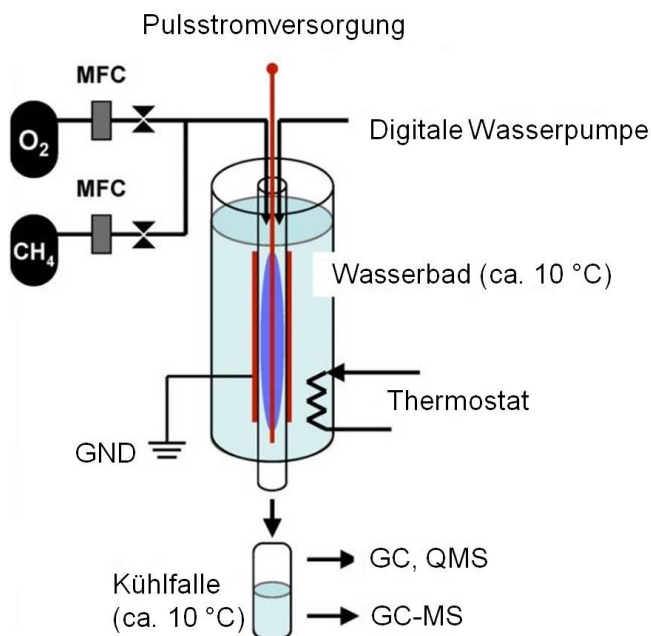


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Mikroplasmareaktors und des Versuchsaufbaus [72].

Bei dem Methan-Umsatz ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dissoziation der starken *C-H*-Bindung. In der Arbeit von Nozaki et al. [72] werden drei verschiedene Ansätze im Vergleich vorgestellt:



Die Gleichung (2-14) zeigt die entsprechende homogene Gas-Phase-Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 434 \text{ kJ/mol}$. Diese Energie entspricht dem Energiebedarf der Methan-Pyrolyse [73], die eine Temperatur oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erfordert. Die Aktivierungsenergie wie auch die Reaktionstemperatur werden durch die Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators (siehe Gleichung (2-15)) zusätzlich verringert [74]. Die in der Gleichung (2-16) dargestellte Reaktion erfordert eine Aktivierungsenergie von 868 kJ/mol , was dem Energiebedarf der Kollisionsreaktion von Methan entspricht [75]. Die Besonderheit der nicht-thermischen Entladung ist, dass das chemisch stabile Methan durch einen Elektronenstoß nahezu unabhängig von der Reaktionstemperatur dissoziiert. Ein unelastischer Elektronenstoß erfordert große Aktivierungsenergie. Vergleicht man damit die endotherme Enthalpie der CH_4 -Dissoziation (440 kJ/mol bei 298 K), wird etwa 50% der dem Methan zugeführten elektronischen Energie zwangsläufig durch molekulare Kollisionen ohne Nutzen verbraucht. Folglich ist die Energie-Effizienz der durch Elektronen initiierten Methan-Dissoziation in der Regel gering. Weiterhin wird durch eine hohe Aktivierungsenergie die durch Elektronen initiierte CH_4 Dissoziation wesentlich langsamer. Die detaillierte kinetische Modellierung der CH_4 -Aktivierung ist in separater Literatur beschrieben [59, 76]. Nach der Gleichung (2-16) erhöht sich der CH_4 -Umsatz, wenn die Elektronendichte höher wird. Durch die hohe Elektronendichte wird das Plasma als Bogenentladung gekennzeichnet, bei der die hohe Temperatur ($> 10.000 \text{ K}$) eine größere Rolle als die elektronische Dissoziation von Methan spielt [72]. Auch die Produktverteilung wird wahrscheinlich durch das thermodynamische Gleichgewicht unter Hochtemperaturbedingungen geregelt. Es ist unerlässlich, um die Vorteile der Radikalkettenreaktion zu erhöhen, den CH_4 -Umsatz bei minimalem Energieverbrauch zu erreichen. In diesem Zusammenhang ist die CH_4 -Aktivierung durch Sauerstoff-verbundene Spezies eine viel versprechende Lösung:



Auch Spuren Mengen von aktivem Sauerstoff verursachen eine exotherme Kettenreaktion mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 579 \text{ kJ/mol}$. Neben dem Grundzustand von atomarem Sauerstoff nach der Reaktion (2-17), können noch fünf weitere Ionenspezies (O^+ , O_2^+ , O^- , O_2^- , O_3^-), noch mehrere angeregte neutrale Spezies wie (O^* , O_2^* , O_3^*) und Ozon (O_3) hergestellt werden [77]. Die Aktivierungsenergie für elektronische Dissoziation und Ionisation von O_2 ist in diesem Fall relativ groß. Jedoch sind die Elektronenanlagerung und elektronische Anregung von O_2 mit einer viel kleineren Schwellenenergie möglich [72]. Obwohl die detaillierte Methan-Oxidationschemie dieser Arten von Spezies nicht vollständig verstanden ist, werden verschiedene sauerstoffhaltige reaktive Spezies als Promotoren der wesentlichen Kettenreaktionen bei niedriger Temperatur betrachtet. Wird eine oxidative Methan-Fragmentierung durch aktiven Sauerstoff eingeleitet, werden zusätzliche oxidative Substanzen wie OH geschaffen und es kommt zu weiteren Kettenreaktionen. Die Aktivierungsenergien der Reaktionen (2-18) und (2-19) sind recht niedrig ($E_a = 36 \text{ kJ/mol}$ und $E_a = 13 \text{ kJ/mol}$) [78]. Darüber hinaus ist eine effektive Integration der Technologie und des Mikropasmas in den bestehenden katalytischen Prozess eine attraktive Option, um wirtschaftlich und technologisch tragfähige Stoffumwandlungsprozesse realisieren zu können [72].

Die Arbeit, von Sankaran et al. [79] zeigte zum Beispiel, dass unter Verwendung vom Nicht-Gleichgewichtsplasma und einem Mikroreaktor Silizium-Nanostrukturen von bis zu $1\text{-}3 \text{ nm}$ im Durchmesser hergestellt werden können, die aus einer Mischung von Argon/Silan in einem kontinuierlichen Fluss unter atmosphärischem Druck entstehen. Die Technik zur Synthese ist in der Abbildung 2-10 dargestellt. Der Versuchsaufbau basiert auf Hochdruck-Mikroentladungen mit einer sehr kurzen Entladungszeit von μs bis ns . Die Mikroentladungen entstehen in einer Hohlkathode, die aus einer Edelstahl-Kapillare mit einem Innendurchmesser (ID) von $180 \text{ }\mu\text{m}$ besteht. Die Entladungen entstehen in Richtung einer Anode, die aus einem Metallrohr mit einem Innendurchmesser (ID) von 1 mm besteht. Die

Mikroentladung bildet sich an der Kathodenspitze und erstreckt sich über eine kurze Strecke in Richtung der Anode (siehe Abbildung 2-10). Durch die Verwendung von Gleichstrom von 300 V bis 500 V und 3-10 mA wurde das Mikroplasma aufrechterhalten und so wurden Silizium-Nanopartikel als Aerosol bei atmosphärischem Druck hergestellt. Dieser Mikroreaktor arbeitet bei niedrigen Leistungen von 5 W bis 10 W in einem Plasmavolumen weniger als 1 μl . Die resultierende Leistungsdichte beträgt 10 kW/cm^3 . Ein solches Plasma mit höherer Dichte ermöglicht eine schnelle Plasmabearbeitung für die Synthese von blau-lumineszierendem Silizium-Nanopartikeln. Die hohe Dichte der energiereichen Elektronen aus den Mikroentladungen sorgt für eine Zerlegung der effizienten Mischung aus Argon/Silan in der Reaktionszone und erzeugt so Radikale. Wenn die Konzentration von Radikalen für die Keimbildung hoch genug ist, können die Nanopartikel im Mikroplasma zu wachsen beginnen. Wenn die Partikel durch den Gasstrom von der Abgabezone zu einer Zone mit einer niedrigen Konzentration der Radikale entfernt werden, wird das Partikelwachstum gestoppt. Ein zusätzliches Merkmal des Systems besteht darin, dass sich die Partikel im Lademikroplasma reduzieren und zwar durch die Koagulation stromabwärts von der Reaktionszone. Unter Verwendung der gleichen Gleichstrommikroplasma-Technik wurden Fe und Ni-Katalysator-Teilchen in einer gesteuerten Weise bei atmosphärischem Druck synthetisiert und für das Gasphasenwachstum von *CNTs* verwendet, wie bei der Arbeit von Chiang und Sankaran [80, 81]. Die Katalysatorpartikel wurden aus Ferrocen und Nickelocen hergestellt. Zusammenfassend kann diese einfache und kostengünstige Mikroreaktionstechnik verwendet werden, um Nanopartikel in einem kontinuierlichen Strom durch die Umsetzung der gasförmigen Vorläufer (Prekursor) zu synthetisieren [82].

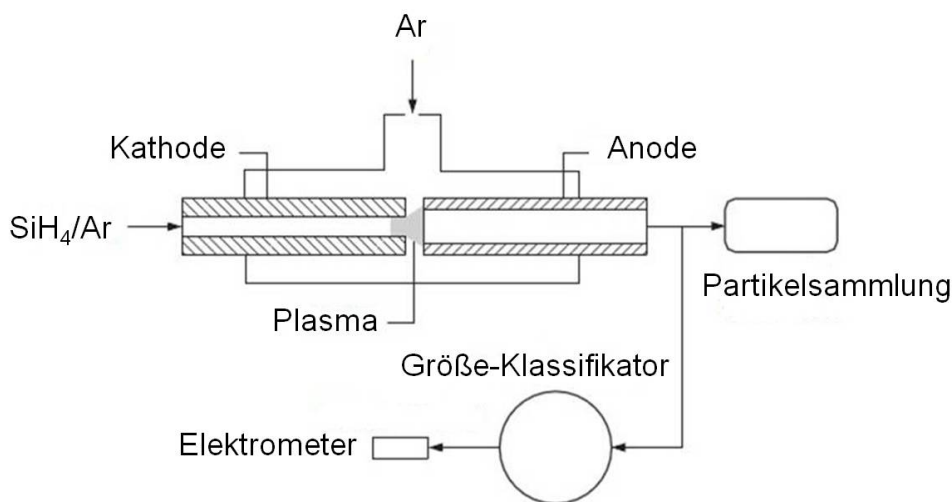


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Mikroplasmareaktors für die Synthese von Silizium-Nanopartikeln [79].

Die Arbeitsgruppe von Nozaki et al. [83, 84] entwickelte einen bei atmosphärischem Druck betriebenen Mikroplasmareaktor für die Herstellung von photolumineszenten Silizium. Die Größe der Nanokristalle im Bereich von 3 bis 15 nm eingestellt werden konnte. Der Mikroreaktor erzeugte ein kapazitiv gekoppeltes Nicht-Gleichgewichtsplasma in einer Glaskapillare mit einem Volumen weniger als 1 μl und einer Verweilzeit von etwa 100 μs . Siliziumtetrachlorid wurde dabei zu atomarem Silizium umgesetzt. Die Mischung aus Argon, Wasserstoff und Siliziumtetrachlorid wurde unter Verwendung einer sehr hohen Frequenz-Stromquelle (*VHF* = very-high-frequency, 144 MHz) aktiviert. Abbildung 2-11 zeigt die schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus und ein Bild des Mikroplasmas.

Die obere Elektrode ist mit der *VHF*-Quelle durch eine Anpassungsschaltung und mit einem Abstand von 2 mm zwischen den Metallelektroden verbunden. Es wird eine Entladungsleistung von 35 W erzeugt. Die Außenseite der Kapillare besteht aus Borsilikatglas. Das gebildete Mikroplasma, das eine Elektronendichte von 10^{15} cm^{-3} und eine Argonanregungstemperatur von 5.000 K bei einer Rotationstemperatur ("rotational temperature") von 1.500 K hat, wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie charakterisiert. Unter diesen hochdichten reaktiven Bedingungen wurde eine effiziente Umsetzung des Siliziumfeeds erzielt. Die Bildung eines übersättigten Siliziumdampfs führt zu einer Keimbildung von Gasphasenkristallen über drei-Körper-Kollisionen. Anschließend wird eine schnelle Beendigung des Kristallwachstums durch die sehr kurze Verweilzeit im Mikroreaktor ermöglicht.

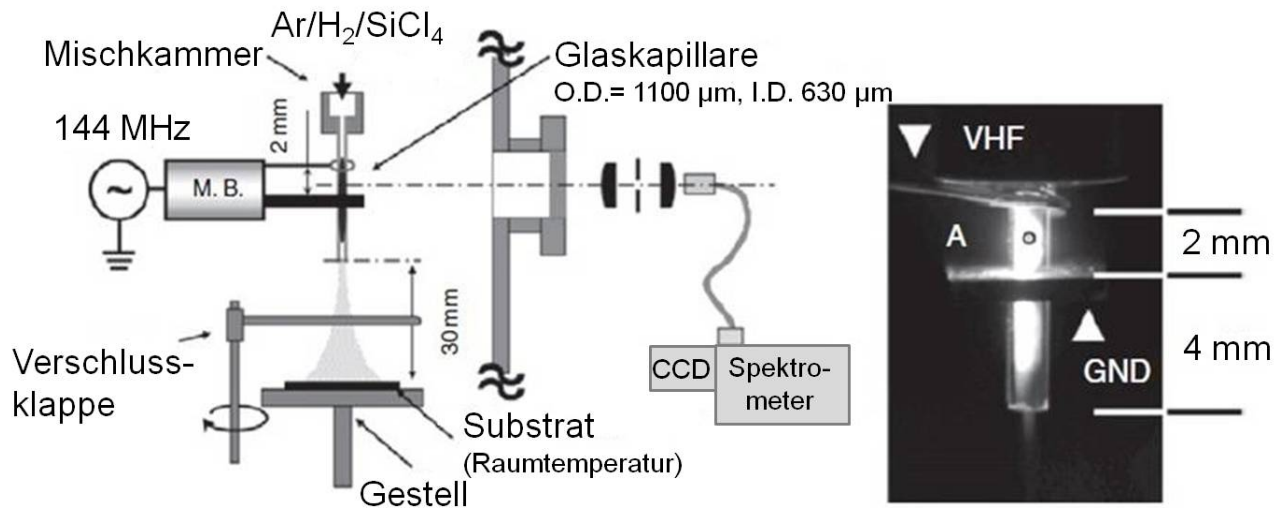


Abbildung 2-11: (links): Schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus des Mikroplasmareaktors für die Synthese von photoluminiszenten Silizium-Nanopartikeln und (rechts): Bild des Mikroplasmas [83].

Die Gruppen von Bose et al. [85] und von Shimizu et al. [86, 87] entwickelten einen induktiv gekoppelten Mikroplasmareaktor durch das Anlegen einer Ultrahochfrequenzquelle (*UHF*). Bei diesem Versuchsaufbau wurde ein Material auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Es wurde unter Atmosphärendruck O_2 -Ar im Mikroplasmareaktor verwendet, um Molybdän-Nanopartikel aus Molybdändraht herzustellen. Der metallische Molybdändraht mit einem Durchmesser von 100 μm wurde in eine 6 mm vor dem Ausgang eingeklemmte Düse mit einer Austrittsöffnung mit einem Innendurchmesser (*ID*) von 60 μm bis 70 μm eingeführt. Eine schematische Darstellung des kapillaren Mikroreaktors ist in Abbildung 2-12 gezeigt.

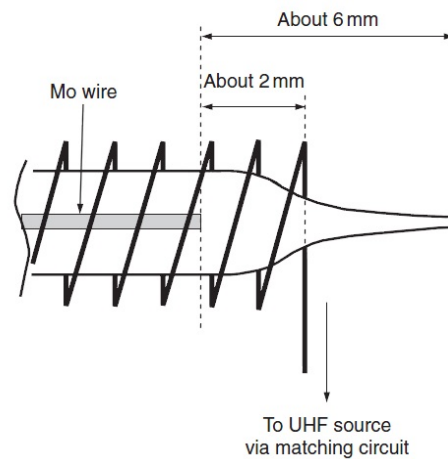


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des kapillaren Kopfs des *UHF*-Mikroreaktors für die Synthese von Molybdän-Oxid-Nanopartikeln [85].

Bei einer hohen Dichte des Mikroplasmas oxidiert das Molybdän und außerdem werden MoO_x -Nanopartikel-Kristallkeime von dem Draht gebildet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Ar-O_2 -Gemischs beeinflusst den Prozess und kontrolliert damit Form, Größe und Oxidationszustand der Nanopartikel. Es wurde gefunden, dass MoO_2 zu MoO_3 oxidiert. Die Nanopartikelgröße nahm mit einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu. Diese neue Mikroreaktionsmethode hat deutliche Vorteile, da sie eine höhere Wachstumsrate von *MWCNTs* verbunden mit niedrigerem Stromverbrauch (einige zehn Watt) als herkömmliche Plasma-*CVD*-Verfahren aufweist.

Atmosphärendruck-Mikroplasma-Technologie hat den Vorteil, dass die hohe Dichte an reaktiven Medien in kleinen Räumen zur Oberflächenmodifizierung und Materialablagerung in den inneren Mikrokanälen verwendet werden kann. Beispielsweise zeigte die Arbeit von Agiral et al. [87] eine *DBD*-Technik für die

Beschichtung von Nickel/Aluminiumoxid-Katalysatoren in einem Kapillar-Mikroreaktor. Um das Wachstum der Kohlenstoff-Nanofaser (CNF) auf dieser Schicht zu erhöhen CNFs, sind nanostrukturierte Katalysatorträger für Flüssigphasenreaktionen aufgrund ihrer hohen Porosität und Tortuosität vielversprechend [89]. In der Arbeit von Agiral et al. [88] wurde ein Mikroreaktor in Form einer Quarzglas Kapillare (500 μm Innendurchmesser, 550 μm Außendurchmesser) mit einer Nickel/Aluminiumoxid-Katalysator-Innenbeschichtung durch eine Graphithülse zur Hochspannungselektrode verbunden. Ein DBD-Plasma wurde erzeugt, so dass der Katalysator bei 300 K unter einem Wasserstoffstrom (5 ml/min) und Helium (150 ml/min) für 15 min aktiviert wurde. Eine REM-Aufnahme des Mikroplasmareaktors zusammen mit der Katalysatorbeschichtung und der Mikroplasmabehandlung sind in der Abbildung 2-13 zu finden.

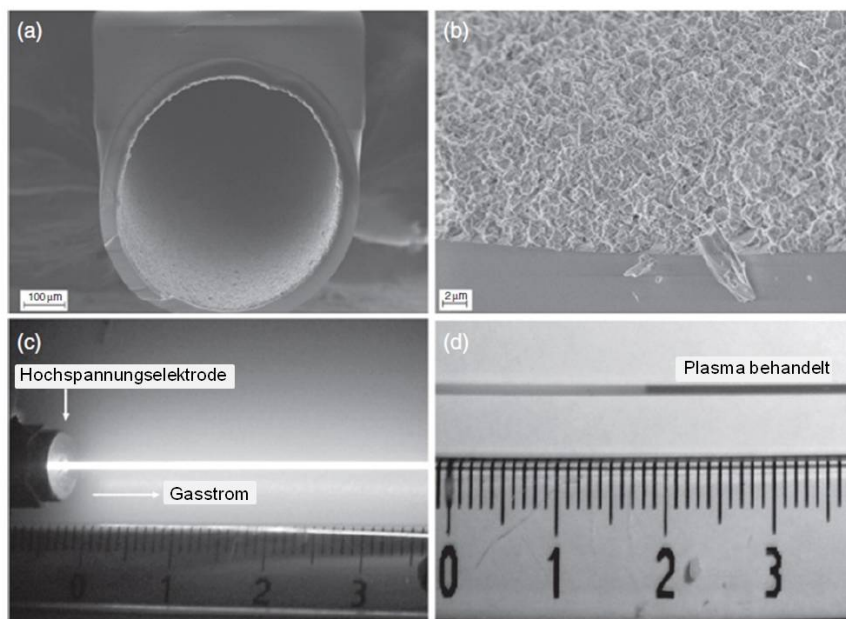


Abbildung 2-13: (a) REM-Aufnahme eines mit Ni/Aluminiumoxid-Katalysator beschichteten Mikroreaktors, (b) Katalysatorschicht nach der Kalzinierung, (c) Foto während der Mikroplasmabehandlung zur Erhöhung der Katalysatoraktivität für CNT-Synthese, und (d) Änderung der Farbe des Katalysators nach der Aktivierung für 15 min von hellgrau zu dunkelgrau [88].

Die Farbe der Katalysatorschicht ändert sich nach der Aktivierung von hellgrau zu dunkelgrau, wie die Abbildung 2-13 zeigt. Das zeigt deutlich, dass eine Reduktion von Nickel während des Entladungsbetriebs stattfand. Die optische emissionsspektroskopische Charakterisierung ergab, dass eine Niedrigtemperatur-Aktivierung des Katalysators über eine aktive Plasmaspezies im Mikroreaktor bei atmosphärischem Druck auftritt. Die in dem Mikrokanal erzeugte Entladung ist einheitlich und stabil mit einer hohen Leistungsdichte (680 W/cm^2) bei Umgebungsgastemperatur. Die Entladungsbehandlung zeigte eine erhebliche CNF-Ausbeute im Vergleich zu einer nicht-aktivierten Probe. Zusätzlich belegt ein Vergleich der Tieftemperaturmikroplasmabehandlung mit einer thermischen Behandlung, dass im ersteren Fall der Durchmesser der Nanofasern sehr viel gleichmäßiger ist. Das Verfahren demonstriert die Durchführbarkeit von Kaltkatalysatoraktivierung auf Mikroreaktorwänden.

Durch die Bildung von hochreaktiven Spezies, wie energetischen Elektronen und aktiven Radikalen, eröffnen die Mikroplasmareaktoren neue Verfahrensfenster für die C-C- und C-H-Spaltung bei der Zersetzung von gasförmigen Schadstoffen, die bei Atmosphärendruck beteiligt sind. Als Beispiel hierfür wurde eine Miniatur-DBD Vorrichtung zur Zersetzung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) entwickelt [90]. Das Gerät arbeitet mit einer Oberflächenmikroplasmaentladung und enthält durch Photoätzen hergestellte Mikroelektroden, die aus Edelstahlfolie und einem dielektrischen Substrat bestehen und einer Barriere aus einem rechteckigen Blatt aus Glimmer (Abbildung 2-14). Durch Anlegen einer Hochspannung (3,5 kV) und eines Wechselstrom (AC)-Feldes (67 kHz) an die Entladungselektrode wurde ein Mikroplasma auf der Oberfläche der Glimmerschicht und hochenergetische Elektronen erzeugt. Die Moleküle, die gebildet wurden, wurden negativ dissoziiert, positive und angeregte Ionen wurden gebildet. Die Ionenmessung ergab,

dass die meisten Nebenprodukte negativ geladen waren. Die Effizienz der Zersetzung von Toluol betrug mehr als 99 % in Chargen und 30-80 % im kontinuierlichen Fluss. Es wurde gezeigt, dass das Toluol durch den atomaren Sauerstoff aus dem Plasma vollständig zu Kohlendioxid, umgewandelt wurde.

Elektrische Entladungen oder eine Plasmabildung können auch in Flüssigkeiten entstehen. Beispielsweise wurde bei der Arbeit von Locke et al. [91] ein Mikroplasmareaktor zur Entladung in der flüssigen Phase bei Trinkwasser und der Abwasserbehandlung angewendet. Das ins Wasser angelegte Feld nennt man elektrohydraulische Entladung. Die initiierten chemischen und physikalischen Verfahren zeigten zwei Grundtypen von Entladungen, die sich voneinander durch die angelegte Energiedichte im System unterscheiden. Das sogenannte Corona-System ("corona") verwendet eine Entladung im Bereich von ≈ 1 J pro Puls. Dieses System arbeitet bei einer sehr hohen Frequenz von 100-1000 Hz und mit einem Spitzenstrom unterhalb von 100 A und einer Nanosekunden-Spannungsanstiegszeit.

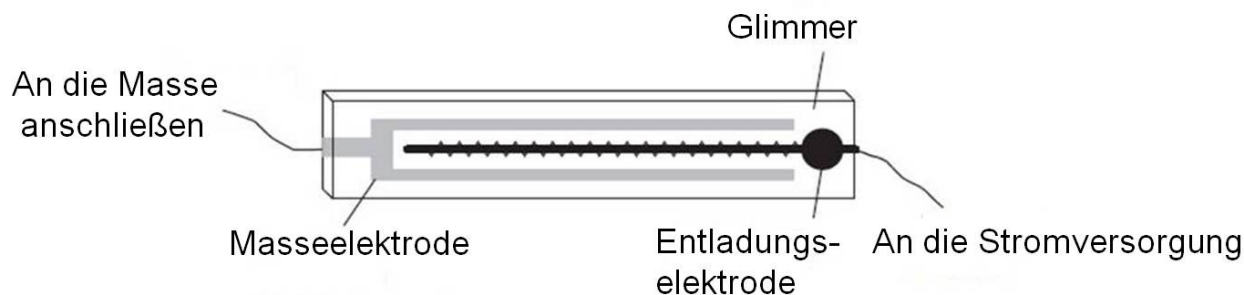


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Umsetzung von VOC [85].

Die gepulste Lichtbogenentladung ("pulsed arc") verwendet dagegen eine Energie von ≈ 1 kJ pro Impuls und arbeitet bei sehr niedrigeren Frequenzen im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} Hz und einem Spitzenstrom über 1 kA und mit Mikrospannungsanstieg. Der Impulslichtbogen erzeugt starke Schockwellen begleitet von Kavitation und Blasen aus ionisiertem Gas, was zu chemischen Reaktionen führte. Die beschriebenen Reaktionen waren ähnlich denen, die in der Sonochemie auftreten. In der Corona-Entladung wird ein Streamer erzeugt, der relativ schwache Stoßwellen ausgebildet hat. Es wurde eine moderate Menge von Blasen beobachtet. Radikale und reaktive Spezies haben sich in dem schmalen Bereich in der Nähe der Elektroden der Koronaentladung ausgebildet. H - und O -Spezies entstehen aus OH -Radikalen, die durch optische Emissionsspektroskopie beobachtet werden können [91].

Korona-Entladungen in Flüssigkeiten können in vielen verschiedenen Reaktorkonfigurationen erzeugt werden [91]. Vor allem aber fallen sie in zwei Kategorien, die schematisch in der Abbildung 2-15 gezeigt werden. In einem Fall sind beide Elektroden in die Flüssigkeit eingetaucht und im anderen Fall bleibt eine der Elektroden über der Flüssigkeit. Bei der zweiten Konfiguration können Ionen, Radikale und neutralen Spezies durch die Entladung, die in der Gasphase teilweise auftritt, erzeugt werden. In der flüssigen Phase reagiert die Flüssigkeit durch die Wirkung des elektrischen Feldes, so dass andere reaktive Spezies sich bilden können. Es wurde vorgeschlagen, dass die mittlere Energie der in der flüssigen Phase positiven Gasionen mehr als 100 eV sein soll. Die abgebildete Elektodenkonfiguration in der Abbildung 2-15 beinhaltet die Dornelektroden nach Grymonpre et al. [92]. Weitere Konfigurationen findet man auch in der Arbeit von Locke et al. [91]. Um eine gepulste Entladung in Wasser einzuleiten, ist es notwendig, eine hohe Intensität des elektrischen Feldes von 10^7 - 10^9 V/m an der Spitze der Elektroden zu haben. Außerdem ist es wichtig, eine ordnungsgemäße Isolierung der Elektrode sicher zu stellen. Denn Wasser ist leitfähiger als Luft. Ein kleiner Vorsprung der Spitzenelektrode von der Isolatoroberfläche (weniger als 1 mm) ergibt eine bessere Entladung, da das elektrische Feld sich in der Nähe der Elektrodenkante oder Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Isolator konzentriert. In der Luft- oder Gas-Isolierung ist das weniger wichtig, weil die Luft in der Umgebung der Nadel ein sehr guter Isolator ist. Ein Beispiel einer Anwendung eines Gas-Flüssigkeits-gepulsten Koronaentladungsreaktors findet sich in der Arbeit von Grymonpré et al. [92]. Hier verwendet man Hochspannungsnadelelektroden in Wasser gekoppelt mit einer planaren Masseelektrode in der Gasphase über dem Wasser, um niedrige Konzentrationen von Phenol zu entfernen. Die Flüssigphasen-Entladung führt so zur Bildung von Wasserstoffperoxid und Hydroxyl-Radikalen und die Gasphasenentladung führt zur Ozonbildung. Eine netzartige Kohlenstoffelektrode erzeugt eine höhere Anzahl und gleichmäßigere Verteilung der Streamer in der Gasphase, womit eine höhere Menge an Ozon in der flüssigen Phase gelöst wird.

Es wurde auch der Abbau von 4-Chlorphenol in Wasser bei Einblasen von Luft in einem gepulsten Hochspannungsreaktor beobachtet, wie bei der Arbeit von Lei et al. [93]. Die Corona-Entladung mit einer nassen Schnittstelle, aber in einem anderen Reaktordesign, ist für die industrielle Entschwefelung entwickelt worden [94]. Das Konzept basiert auf einem partitionierten nassen Reaktorsystem, bei dem SO_2 im Abgas mit Ammoniakwasser in einem Spritzverfahren wiederholt absorbiert wird und anschließend bei einer geeigneten Durchflussmenge zur nachfolgenden Plasma-Reaktionsstufe, in der gleichmäßig verteilte Luftschlangen erzeugt werden, übertragen wird. In dieser Stufe werden die Sulfite in der Lösung einer Plasmaoxidation unterzogen. Eine interessante Behauptung der Autoren ist, dass die SO_2 -Absorption durch die elektrische Entladung verstärkt wird. Ein Konzept, das in einem folgenden Abschnitt diskutiert wird. Wie im Fall der Gasphasen-Plasmageräte hat die Miniaturisierung von Gas-Flüssig-Entladungsreaktoren mehrere Vorteile. Die wichtigsten sind, die Möglichkeit, die Spannungen für die Initiierung der Streamer oder andere Entladungseigenschaften niedrig zu halten, und die Möglichkeit, um bei hohem Druck (Atmosphärendruck oder höher) anstelle des Vakuums zu arbeiten. Wie oben diskutiert, werden die besten Ergebnisse für größere Anlagen die Nadelelektroden erzielt, in deren Einsatz man auch einen Schritt zur Miniaturisierung, sehen kann [82].

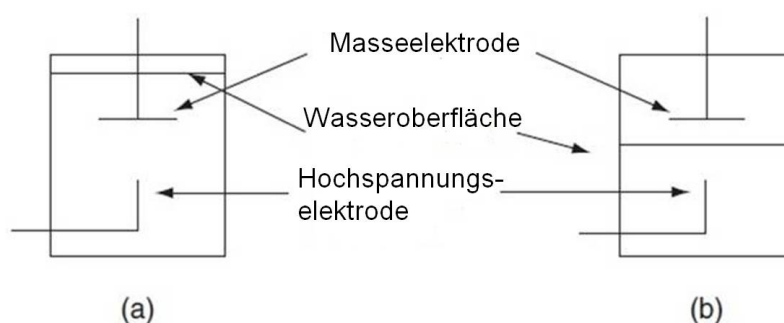


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der zwei Konfigurationen für einen gepulsten Corona-Reaktor: (a) Bodenelektrode ("ground electrode") in der flüssigen Phase und (b) Bodenelektrode über der Flüssigkeitsoberfläche. In den beiden Fällen sind die Elektroden Punkt-Elektroden [92].

Das nächste Beispiel ist einen Gas-Flüssigkeitsmikroreaktor zur Erzeugung eines Atmosphärendrucks Glimmentladungsplasma in Kontakt mit flüssigem Paraffin, wie bei der Arbeit von Baba et al. [95, 96]. Dieses Verfahren ist ein kapazitiv gekoppeltes Plasmaverfahren. Das Paraffin hat im Gegensatz zu Wasser keine Hydroxyl-Gruppe und eine niedrige Volatilität. Bei der Arbeit von [95, 96] wurden zwei Arten von Plasmaquellen angewendet: ein Netzelektrode-Typ und ein Paralleldrahtelektrode-Typ mit einem Elektrodenabstand von 500 mm für das Netz und 1-5 mm für die Paralleldrähte. Bei der Konfiguration, die in der Abbildung 2-15 b) dargestellt ist, sind die Elektroden mit dem Gitter oder den parallelen Drähten in die Flüssigkeit eingetaucht. Die optische Emissionsmessung zeigte nach der Plasmabehandlung Anzeichen von CH und C_2 , die aus Paraffin gebildet werden. Nach der Laser-Ram-Streuungsspektroskopie zeigte sich, dass noch ein Graphit-Ruß-artiges-Material erzeugt wird.

Wahrscheinlich wurde, weil das Feld noch relativ jung ist, nicht viel über Gas-Flüssig-Entladungen in einem mikrofluidischen (Mikroreaktor)-Format berichtet. Yamatake et al. [97] haben eine DC -atmosphärische Plasmamikrohohlkathode verwendet, um direkt O -Radikale in einen schnellen Sauerstoffgasstrom zu injizieren, der in eine Lösung von Essigsäure eingeführt wurde. Dies gilt als Modell für die Wasseraufbereitung. Eine klare Korrelation zwischen der Essigsäure-Zersetzungsrate und der Gasströmungsgeschwindigkeit wird beobachtet, wobei eine schnelle Injektion von den O -Radikalen angenommen wird. Diese Radikale haben eine kurze Lebensdauer im Luftsauerstoff. Sie werden an der Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche gefunden und sind für den Prozess entscheidend [97].

2.2.2. Thermische und nicht-thermische Plasmen

Plasma hat einen höheren energetischen Zustand als ein ionisiertes Gas. Es hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Plasma wird je nach Stromdichte und Temperatur als thermisches (hohe Temperatur) oder nicht-thermisches (niedrige Temperatur) Plasma klassifiziert. Neonröhren sind nicht-thermische Plasmen, die

Sonne ist ein thermisches Plasma. Besonders das nicht-thermische Plasma findet auf vielen Gebieten Verwendung, weil es unter atmosphärischem Druck leichter erzeugt werden kann.

Die Reformierung im nicht-thermischen Plasma befindet sich aber noch im Entwicklungsstadium [4, 14, 15, 98-101]. Chemische Reaktionen wurden durch die Anwesenheit reaktiver Spezies (Ionen, Elektronen) im Medium beschleunigt, aber der Energieverbrauch steigt. Es wurden in den Arbeiten von Bromberg und Cohn et al. [102] gezeigt, dass bei beiden Arten von Plasma vergleichbare H_2 -Ausbeuten erreicht werden konnten, dass aber nicht-thermisches Plasma einen erheblich niedrigeren Energieverbrauch hat (siehe Abbildung 2-16). Die thermischen Plasmen sind weniger effektiv, da die meiste Energie zur Partikel-Erwärmung verbraucht wird.

Nicht-thermische Plasmen, für Brenngas-Behandlung angewandt, haben wegen der Nichtgleichgewichtseigenschaften geringeren Leistungsbedarf. Ihre Fähigkeit physikalische und chemische Reaktionen in Gasen bei relativ niedrigen Temperaturen zu induzieren machen sie vielversprechend für eine Vielzahl organischer Synthesen. Die Elektronen im nicht-thermischen Plasma können Temperaturen von 10.000 bis 100.000 K (1-10 eV) erreichen, während die Gastemperatur so niedrig wie die Raumtemperatur bleibt. Die hohe Elektronentemperatur bestimmt die ungewöhnliche Chemie in den Plasmen bestimmt. Es gibt verschiedene Typen nicht-thermischer Plasmen, je nach Druck und Elektrodengeometrie. Dazu gehört Glühen, Koronaentladung, stille Entladung, dielektrische Barrierenentladung (*DBD*), Mikrowellen-Entladung und Hochfrequenzentladung ("radio frequency discharge"). Die Glimmentladung ist eine Niederdruck-Entladung (unter 10 mbar) meistens zwischen flachen Elektroden. Die Elektronen in der Glimmentladung haben hohe Energien. Die angeregten Atome und Moleküle zeigen ein typisches Glühen (z.B. Leuchtstoff-Röhre). Aufgrund der Niederdruck-Eigenschaften ist sie aber für die chemische Synthese nicht gut geeignet [103].

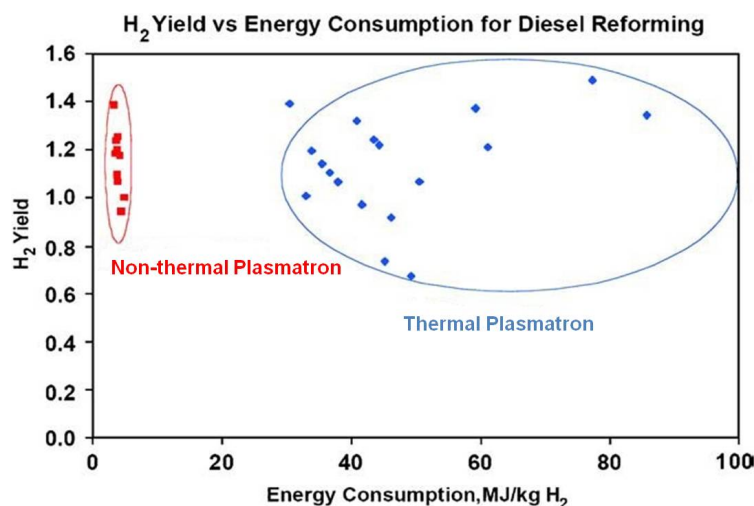


Abbildung 2-16: Vergleich der Energiekosten für nicht-thermische und thermische Plasmareformierung am Beispiel Diesel [102].

Die Koronaentladung ist eine inhomogene Entladung. Sie kann bei Atmosphärendruck bei inhomogenen Elektrodengeometrien, z.B. zwischen einer Spitze und einer Platte gestartet werden. An dem kleinen Krümmungsradius der Spitze tritt ein hohes elektrisches Feld auf, in dem die Moleküle ionisiert werden. Die stille Entladung oder *DBD* kombiniert das große Reaktionsvolumen der Glimmentladung mit den Hochdruckeigenschaften der Koronaentladung. Eine dielektrische Schicht umgibt zumindest eine Elektrode mit stiller Entladung. Die gesamte Elektrodenfläche wird dann für die Entladungsreaktionen wirksam. Die *DBD* ist für die chemische Synthese auch nicht geeignet.

In jüngerer Zeit wurde von der Anwendung der gleitenden Lichtbogenentladung, einer Abfolge von Hochleistungsgleichgewichtsentladungen mit besserer Selektivität für die Reformierung berichtet. In diesem nicht-thermischen Plasma liegt ein Gemisch aus Elektronen und hoch angeregten Atomen und Molekülen, Radikalen und Photonen vor. Man kann daher kein selektives Produkt erwarten. Der Grad all der Entladungsreaktionen hängt von der Elektronenenergie und -dichte, der Gastemperatur und dem Gasdruck sowie den Eigenschaften des Gases ab. Das derzeitige Verständnis der Plasmachemie ist noch begrenzt und es ist daher schwierig, die Endprodukte theoretisch vorherzusagen. Die meisten heutigen Erkenntnisse basieren auf praktischer Erfahrung [104].

2.2.3. GlidArc® Reformer

Ein Weg, um den Energieverbrauch zu senken ist die gleitende Bogenentladung (GlidArc®). Mit diesem GlidArc®-Plasma ist man in der Lage große Mengen an kalten oder heißen Gasen bei erhöhtem oder atmosphärischem Druck umzusetzen [100]. Die Technik steht nach einem Patent seit 1988 als eine relativ neue Art zur Erzeugung von kaltem Plasma zur Verfügung [105]. Abbildung 2-17 zeigt das Schema des Lichtbogens. In dieser Arbeit soll dieses Prinzip GlidArc® miniaturisiert werden.

Zur Erzeugung dieses Plasmas braucht man mindestens zwei hornförmig auseinandergehende Elektroden, zwischen denen ein Gas entlang der Elektroden fließt. Das Plasma zündet beim kürzesten Elektrodenabstand (siehe Abbildung 2-17 A), breitet sich in Richtung der Gasströmung aus (B) und reißt schließlich bei großem Elektrodenabstand ab (C). Dieser Vorgang hängt von der Elektrodengeometrie, den Strömungsbedingungen und den Eigenschaften der Stromversorgung ab, z.B. kann durch eine Verschiebung der Elektroden die Korrosion oder thermische Erosion verhindert und eine Kühlung der Elektroden vermieden werden. Die Lebensdauer von der Zündung bis zum Abriss nimmt mit zunehmender Gasströmungsgeschwindigkeit ab. Die durchschnittliche Spannung liegt zwischen 0,5 kV und 10 kV. Es können Ströme von 0,1 A bis 5 A (pro Entladung) fließen. Durch Anordnungen mit mehreren Elektroden können problemlos recht große Gasströme umgesetzt werden.

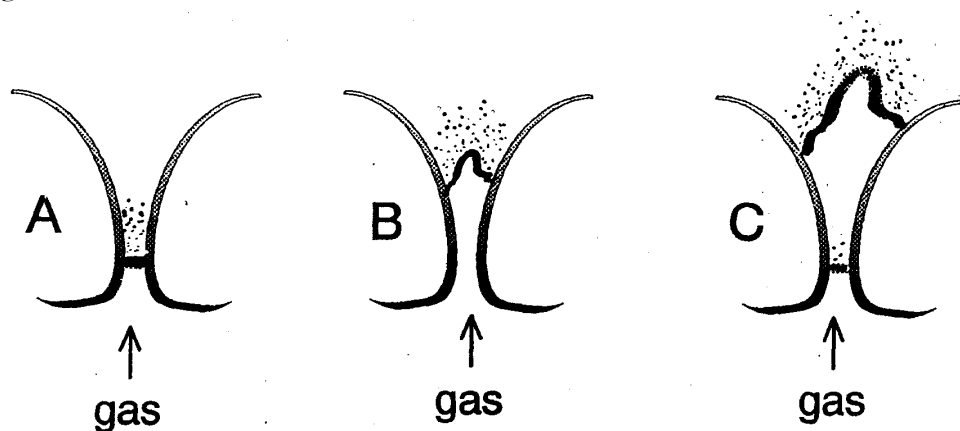


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des GlidArc®-Prinzips mit Plasma Lebenszyklus: Zündung- (A) -Dehnung (B) -Ablösung (C) [106].

Ein auf der Lichtbogenentladung basierender Reaktor kann bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck fast jede Art von Gas bei vernachlässigbarem Druckverlust verarbeiten (beispielsweise Ar, N₂, O₂, Luft, H₂, CO, H₂S, SO₂, CH₄, Dampf oder anderen Kohlenwasserstoffe oder Freon, oder eine Mischung aus verschiedenen Gasen) [100]. Mehrere Anwendungen wurden im Labor und bis zum industriellen Maßstab und entsprechend unterschiedlichen Bereichen der Gasströme und der elektrischen Leistung zur Wasserstoffherzeugung aus CH₄ oder H₂S getestet [105, 107-113]. Der große Vorteil dieser Technologie ist, dass die Leistung bei der Entladung leicht variiert werden kann, und auch die Versorgungstechnologie (Netzteil) weniger komplex als bei einer Koronaentladung oder einem Mikrowellen-Plasmareaktor ist [14].

Für die Bewertung plasmagestützter Reformierungssysteme dienen die Energieeffizienz η [%], der Umsatz und der spezifische Energiebedarf v [kJ/mol]. Die Abbildungen von 2-18 bis 2-20 fassen die in der Literatur beschriebenen nicht-thermischen Plasmatechnologien zusammen und veranschaulichen die mit ihnen erzielten Parameter und Effizienz, Umsatz und spezifischen Energiebedarf. Die meisten aufgeführten Technologien basieren auf Lichtbögen.

Die in Abbildung 2-18 dargestellten unterschiedlichen Plasmatechnologien zeigen bei insgesamt 121 Einträgen aus existierenden nicht-thermischen Verfahren die Energieeffizienz auf der Basis von Lichtbögen im Bereich von 0,49 % bis 79 %. Der höchste Wert wurde mit einem Tornado-Reaktor ("GlidingArc in tornado", GAT) erzielt. Entsprechende Daten zum spezifischen Energiebedarf findet man in Abbildung 2-19 in logarithmischer Darstellung. Die Werte liegen im Bereich von 3,8 kJ/mol bis 6907 kJ/mol. Diese Größe beschreibt, wie gut die vom Plasma freigesetzte Wärme in der Reformierungsreaktion umgesetzt wird. Ein sehr hoher gemessener Wert hängt von zwei Faktoren ab: (i) entweder ist die nicht-thermische Plasmatechnologie für die entsprechende Reformierung nicht geeignet oder (ii) die Wärmeverluste sind zu groß, wahrscheinlich wegen des Versuchsaufbaus [104]. Um diesen thermischen Effekt zu optimieren, haben

einige Reaktoren einen Wärmetauscher, der Wärme aus dem Produkt auf das Edukt überträgt (z.B. beim *GAT*-Reaktor) [17]. Auf dieser Weise wird einerseits die Gesamtleistung des Reaktors erhöht und andererseits senkt man die benötigte Energie für den Reformierungsprozess. Die Abbildung 2-20 zeigt 113 Einträge aus der Literatur zum erzielten Umsatz der existierenden nicht-thermischen Plasmatechnologien. Einige Ergebnisse in der Abbildung sind etwas höher als 100 %, was auch an Fehlern bei der Gasanalyse liegen kann [104]. Daraus kann man auf die Homogenität der Plasmazone schließen. Bei der Lichtbogenentladung (*GlidArc*®) wird der Lichtbogen gezündet und dehnt sich dann zwischen den Elektroden aus.

Eine Vielzahl von Untersuchungen zur plasmagestützten Reformierung stammt aus der Plasmaforschung des "Fusion Center" (*PSFC*) des Massachusetts "Institute of Technology" (*MIT*). Die Forschung dieser Gruppe begann mit den Arbeiten von Cohn, Bromberg, Rabinovich et al. zur Entwicklung thermischer plasmaunterstützter Reformierung (Reaktortyp *GEN 1*, siehe Abbildung 2-21). Später verlagerten sie ihre Forschung auf nicht-thermisches Lichtbogensysteme zur Verbesserung der Energieeffizienz [104, 114-118]. Andere Anwendungen umfassen die Wasserstoff-Erzeugung für Brennstoffzellen und die Regenerierung von NO_x -Absorbern.

Zwei nicht-thermische Plasmatröns wurden entwickelt [15]. Das erste (*GEN 2*) wurde als Kraftstoff-Reformer eingesetzt. Der Brennstoff und das Oxidationsmittel wurden in der Nähe des geringsten Elektrodenabstands eingeführt und mit einer Zündkerze gezündet. Ein anderer Reaktor mit dem Namen *GEN 3* hatte einen größeren Elektroden-Bereich als das Plasmatron für die Kraftstoffreformierung. Die Brennstoffe werden an verschiedenen Eingängen injiziert. Die Elektrode ist konzentrisch mit einer axialen Öffnung gebaut. Abbildung 2-22 zeigt die schematische Darstellung dieser Reaktoren. Mit ihnen wurden verschiedene Treibstoffe getestet (Benzin, Methan [15], Dieselmkraftstoff [118, 119], Propan [120] und Biokraftstoffe wie Ethanol [121], Sojabohnenöl und Rapsöl [118]). Die wichtigsten resultierenden Parameter sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst.

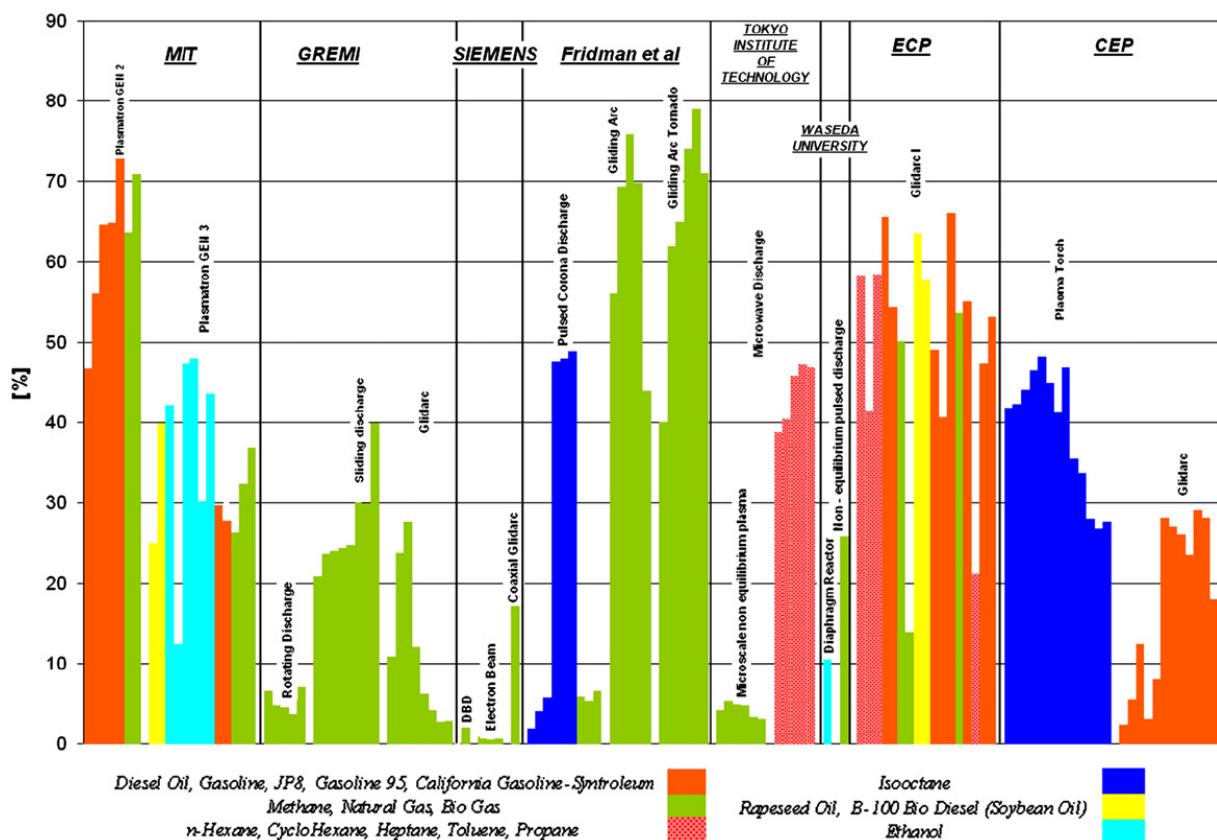


Abbildung 2-18: Energieeffizienz η [%] von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].

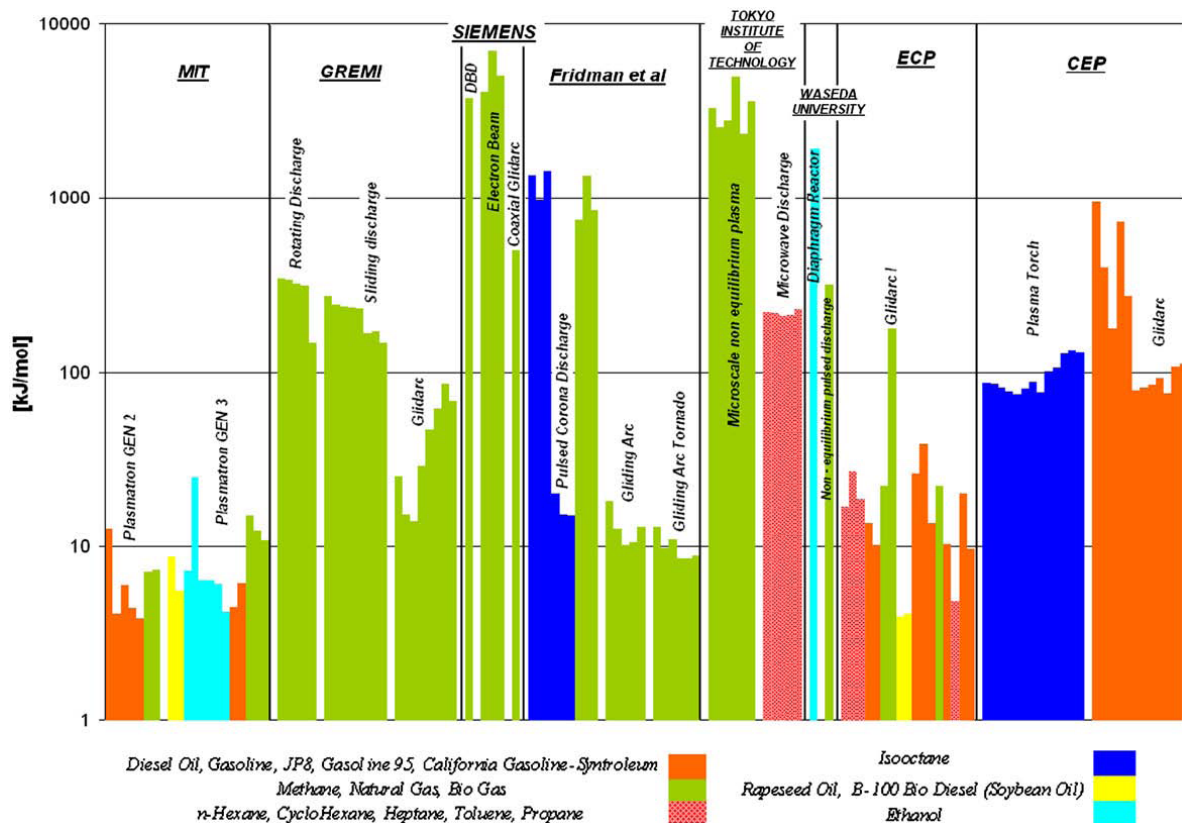


Abbildung 2-19: Spezifischer Energiebedarf v [kJ/mol] von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].

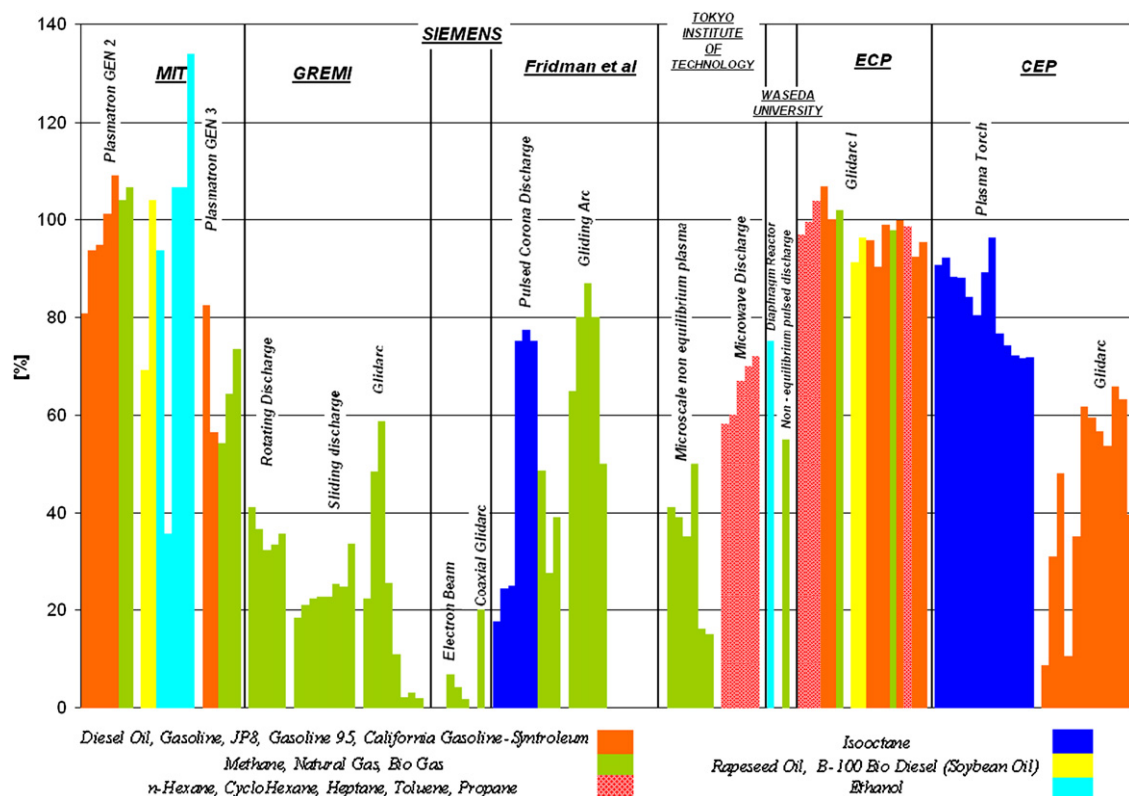


Abbildung 2-20: Erzielter Umsatz von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].

Tabelle 2.3: Parameter der GEN-Plasmatrons-Reaktoren [15].

Modell	Charakteristika	Parameter
1. GEN 1	Leistung	1,5 - 10 kW
	Spannung	120 - 140 V (DC)
	Strom	15 - 75 A (DC)
	Feevolumenstrom (Luft)	0,5 - 1,5 g/s
	Feevolumenstrom (Brennstoff)	0,3 - 0,5 g/s
2. GEN 2	Leistung	50 - 300 W
	Spannung	-
	Strom	15 - 120 mA
	Feevolumenstrom (Wasserstoff)	30 - 50 l/min
3. GEN 3	Leistung	200
	Spannung	-
	Strom	-
	Feevolumenstrom (Wasserstoff)	20 l/min
	Feevolumenstrom (Diesel)	0,8 g/s

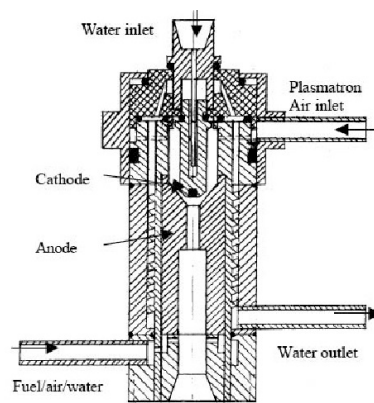


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung des thermischen Plasmatrons (GEN 1) [15].

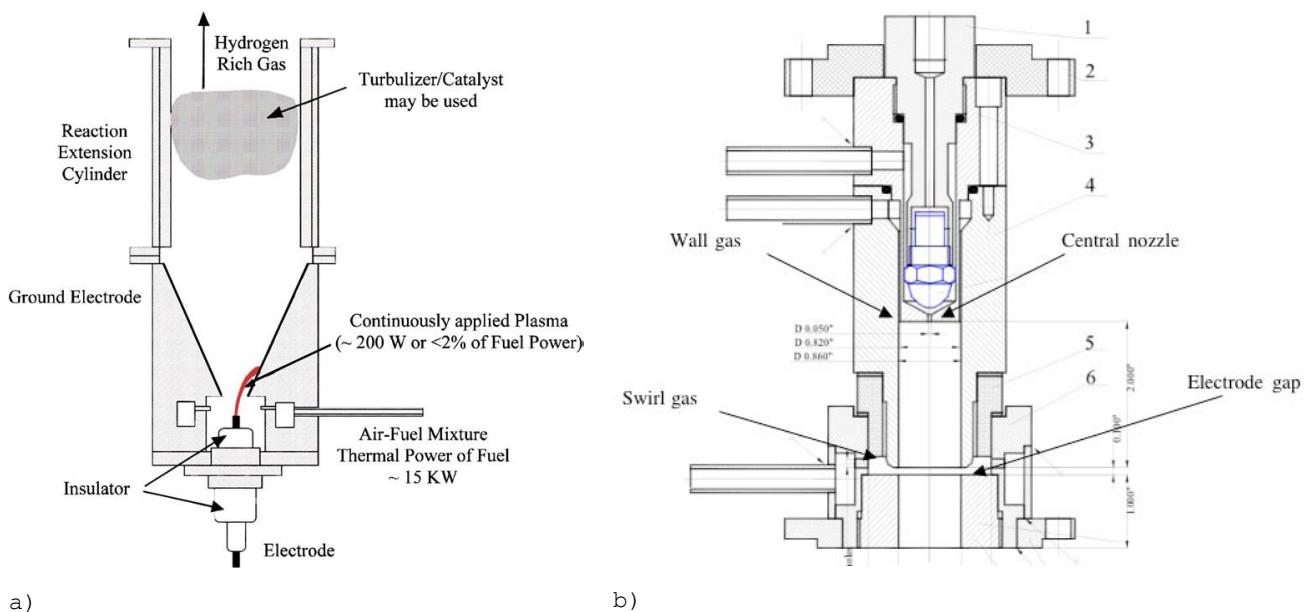


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der nicht-thermischen Plasmatron-Reaktoren: (a) (GEN 2) als Kraftstoff-Reformer mit geringem Stromverbrauch und (b) GEN 3 für die Dieselreformierung [15].

Bei den meisten der publizierten Systeme übersteigt jedoch der elektrische Energiebedarf für das Generieren des Plasmas das thermische Energieäquivalent des erzeugten Synthesegases bei weitem. Czernichowski [122]

und Cormier et al. [2] beschäftigen sich mit der technischen Realisierbarkeit des Prozesses und berichten über Kommerzialisierungsansätze. Sie publizierten das Gliding-Arc® Plasmatronkonzept, das einen sehr geringen elektrischen Energieeintrag erfordert und praktisch vollständigen Umsatz erzeugt [123]. Friedman et al. [16, 17, 22] (Department of Mechanical Engineering of the University of Illinois (IL, USA)-DPI (PA, USA), Chicago) untersuchte die Koronaentladung (Energiequelle im Bereich von 1-20 W) und das GlidArc®-Prinzip. In der Gruppe wurden zwei Reaktoren mit höherer Leistungsklasse entwickelt. Besonders hervorzuheben ist einen Tornado, den sogenannten *GAT*-Reaktor, der nach dem GlidArc®-Prinzip arbeitete. Der Reaktor basierte auf einer Hochspannungsquelle mit Gleichstrom, die eine Leistung von 200 W lieferte. Der experimentelle Versuchsaufbau des GlidArc®-Reaktors zur Methanumwandlung ist in der Abbildung 2-23 gezeigt.

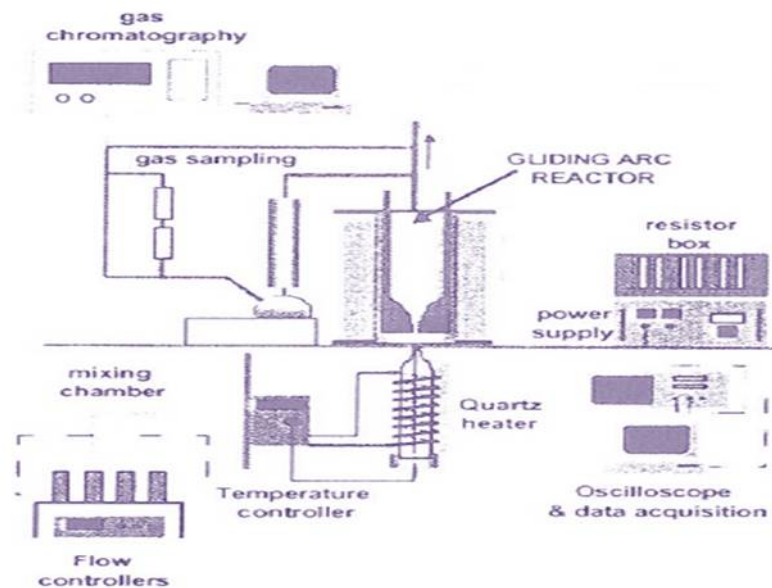


Abbildung 2-23: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Methanumwandlung [16].

Der verwendete GlidArc®-Reaktor mit einem Volumen von 2,5 l ($ID = 8$ cm, 50 cm lang) besteht in diesem Fall aus einer dicken Quarzwand, zwei auseinanderstrebenden Elektroden (7 mm dick, 2 cm breit und 9 cm lang), die auf einer Edelstahlplatte montiert sind. Die verwendeten Reaktanten wurden vor dem Eintritt in den Reaktor auf eine Temperatur im Bereich von 573 K bis 873 K vorgewärmt. Die Versuche wurden bei atmosphärischem Druck und einer spezifischen Eingangsleistung von 3 MJ/kg bis 12,10 MJ/kg durchgeführt. Sowohl mit Luft, als auch mit auf 50 % mit Sauerstoff angereicherter Luft wurde die Partialoxidation von Methan untersucht [104].

Abbildung 2-24 zeigt die schematische Darstellung des *GAT*-Reaktors. Das Hauptprinzip dieser Technologie ist das Phänomen des umgekehrten Wirbelstroms. Zwei Strömungen werden in das zylindrische Volumen eingeleitet. Eine Strömung wird in axialer Richtung (Position 3), eine zweite in tangentialer Richtung (Position 2) eingedüst. Die Reaktionsprodukte verlassen den Zylinder bei Position 4 auf der gleichen Seite wie der tangentielle Gaseintritt. Die durchgezogenen Pfeile (Position 6) deuten die Wirbel des Drehstroms an, die gestrichelten Pfeile (Position 5) zeigen die Stromlinien in axialer Richtung. Die Plasmazone wird durch die tangentielle Strömung nahe der Wand stabilisiert. Das Reaktor-Rohr hat einen Innendurchmesser von 40 mm und ist 50 mm lang. Der Körper des Reaktors ist aus Quarz.

Abbildung 2-25 zeigt verschiedene Elektroden-Konfigurationen des *GAT*-Reaktors. Die erste Konfiguration (a) besteht aus einem beweglichen Ring als Elektrode (Position 8), die weg von der Spitze weg bewegt wird. Wenn der Kathodenring 3 mm von der Gegenelektrode (Position 7, das ist die Anodenscheibe) entfernt ist, wird der Lichtbogen gezündet. Die Kathode wird nach unten bewegt und somit wird der Lichtbogen verlängert, bis zu einem Punkt, wo er im Nicht-Gleichgewichtszustand ist. Die zweite Konfiguration (b) hat eine spiralenförmige Elektrode, die als Kathode dient (Position 6). Sie ist koaxial zum Rohr angeordnet. Die Bogenentladung zündet an der Spitze der Spiralelektrode und diese gleitet entlang der Spirale, bis sie den Ring mit einem kleinen Durchmesser (Position 10) erreicht und sich stabilisiert. Der *GAT*-Reaktor wurde für die partielle Oxidation von Methan unter Verwendung der beweglichen kreisförmigen Elektrodenkonfiguration eingesetzt. Das Methan wurde axial eingedüst und die Luft tangential. Das

GAT-Reaktorvolumen beträgt 0,2 l. Er ist mit einem Wärmetauscher gekoppelt, der zur Vorheizung der Reaktanten dient. Der Reaktor wird mit Gleichstrom als angelegte Hochspannung betrieben und liefert eine elektrische Leistung von 200 W.

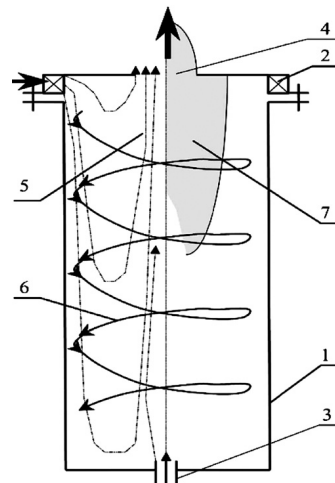
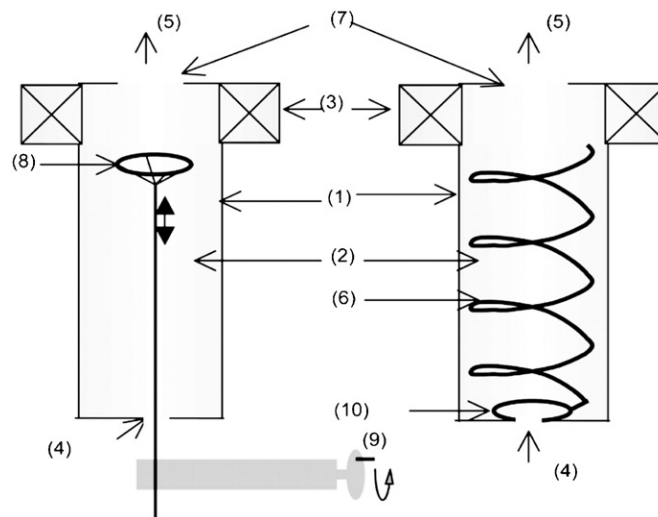


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung des *GAT*-Reaktors (University of Illinois) [17].



a)

b)

Abbildung 2-25: *GAT*-Reaktor mit zwei Konfigurationen der Elektroden: (a) ein beweglicher Ring als Elektrode und (b) in der Spiralkonfiguration [17].

Das *GREMI*-Zentrum (Orleans, France) entwickelte zusammen mit Czernichowski [100, 124] und Fridman et al. [124] unterschiedlichen Arten von Reaktoren, die im Labor untersucht wurden, wie beispielsweise: rotierende GlidArc®-Reaktoren (RotArc), unter der Verwendung von magnetischen Spulen, elektrischer Entladung und Gleitentladung. Die rotierenden GlidArc®-Reaktoren (RotArc) wurden für die autotherme Reformierung von Methan eingesetzt. Das System besteht aus einer inneren kugelförmigen Elektrode und einem äußeren Metallrohr als zweite Elektrode (Durchmesser: 40 mm, Dicke: 1 mm, Länge: 200 mm). Es werden dann drehende gleitende Bogenentladungen durch radiales Einspritzen des Gasgemisches erzeugt. Drei verschiedene Anoden-Kathoden-Paare ermöglichen die Erzeugung von drei Entladungen, wie in der Abbildung 2-26 dargestellt ist.

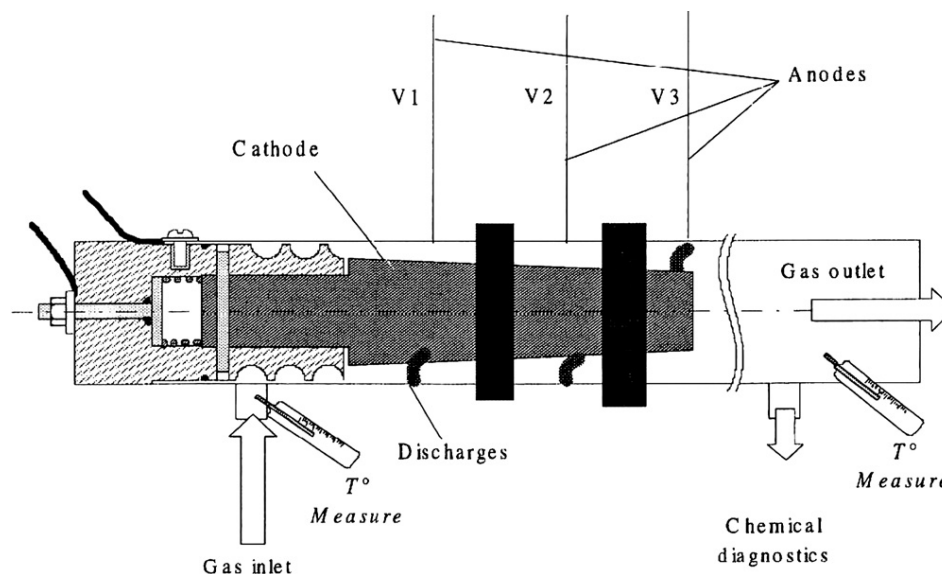
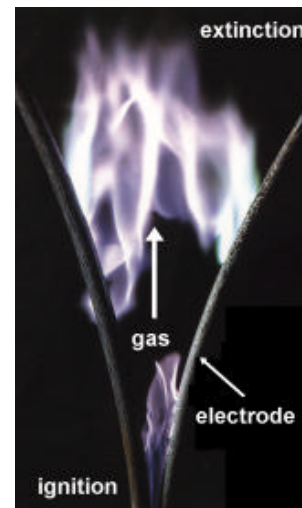
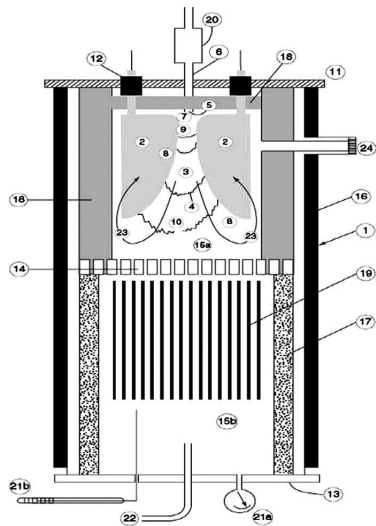


Abbildung 2-26: Schematische Darstellung des rotierenden GlidArc®-Reaktors (GREMI) [2].

ECP (La Ferte Saint Aubin, France) wurde als Unternehmen 1997 gegründet und entwickelte die GlidArc®-Technologie für die Lichtbogenentladung bis zu Pilotmodelsystemen [122, 125-131]. Sein Gründer, Czernichowski, gilt als der Erfinder des Lichtbogenprinzips (GlidArc®). Viele experimentelle Untersuchungen wurden in einer Kombination von Reformierungsverfahren (CO_2 oder trockene Reformierung, Dampfreformierung und partielle Oxidation) für verschiedene Brennstoffe, wie beispielsweise Methan/Erdgas [100, 122, 128-130], Propan [126, 127], Cyclohexan, Heptan, Toluol, Benzin (SP95), Diesel [128], JP-8 [131], Bioöl (Rapsöl) [125], Sojaöl [131] meist mit dem selben Reaktor-Typ GlidArc®-I (siehe Abbildung 2-27) durchgeführt. GlidArc® erzeugt nicht-thermisches Plasma. Die Basis sind mindestens zwei divergierende Elektroden, die in einem schnellen Gas- oder Dampfstrom positioniert sind. Eine hohe Spannung und eine relativ niedrige Stromentladung (bis zu 30 kV, 0,05-5 A, 0-20 kHz) werden über den Gasfluss zwischen den Elektroden erzeugt, die auf der Abbildung 2-27 b) zu sehen sind. Die Elektroden sind nicht wassergekühlt, so dass der elektrische Strom direkt und ganz an das zu verarbeitende Feedvolumen übertragen wird. Der Reaktor kann Gase oder Dämpfe, in denen noch Tröpfchen, Nebel oder Pulver und andere Einsatzstoffe vorhanden sind, direkt in einem Druck Bereich von 0,05 bis 12 bar und zusätzlich noch Tröpfchen, Nebel oder Pulver vorhanden sein und bei jeder Anfangstemperatur verarbeiten [132]. Die elektrische Stromversorgung ist in der Arbeit von Czernichowski et al. [133] beschrieben. Die Installation von Mehrelektrodensystemen kann für große Gasmengen angewendet werden. Systeme von mehreren dutzenden Elektroden können als "Cluster" organisiert werden. So erstellte man einige Plasmaköpfe für leistungsfähige AC-Plasmareaktoren mit einem einzigartigen 3-Phasen-Transformator als Stromversorgung [134].

Zwei Versionen des GlidArc®-I-Reaktors wurden gebaut. Eine Version davon basiert auf einem Sechs-Phasen-Reaktor, der bei Normaldruck arbeiten kann. Die sechs divergierenden Elektroden sind aus Edelstahl (Dicke: 0,8 mm, Länge: 14 cm, Breite: 25 mm) angefertigt und symmetrisch um die Flussachse angeordnet. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 80 mm und einem Volumen von 1,5 l. Die elektrische Leistung wird im Bereich von 0,6 kW bis 1,1 kW zugeführt. Die zweite Version ist sehr ähnlich zu der vorherigen und wurde für die Untersuchungen von Gasen mit höheren Flussraten, bei vorgewärmten Gasen und bei verändertem Druck angewendet. Die Elektroden sind in diesem Fall 2 mm dick, 8 cm lang und 25 mm breit. Das Gesamtvolumen des Hohlraums im Reaktor (Plasma und die Postplasma-Zonen) ist etwa 1,56 l.

Bei dem GlidArc®-III-Reaktor durch Plasmareformierung unterstützten partiellen Oxidation verschiedener Brennstoffe im Synthesegas zeigten sich während des Prozesses die Ablagerung in der Form von Ruß oder anderen festen Partikeln auf der GlidArc®-I-Elektrode [131]. Außerdem verbraucht eine solche partielle Oxidation weniger als 1 % elektrischer Energie gegenüber der Enthalpie des Synthesegases.

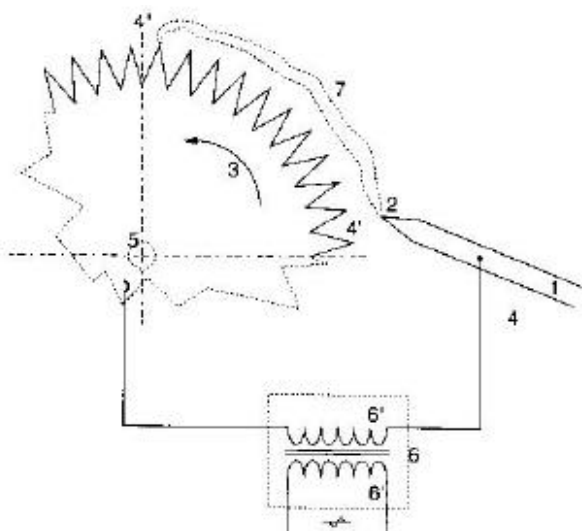


a)

b)

Abbildung 2-27: GlidArc®-I: (a) schematische Darstellung des Reaktors (ECP) [104] und (b) optische Aufnahme des Lichtbogenplasmas [132].

Im Jahr 1996 begann die Gruppe von Czernichowski die Entwicklung eines alternativen Wegs zu der GlidArc®-Technologie unter der Verwendung einer rotierenden zentralen Elektrode im Verbund mit anderen stationären Elektroden, wie im Patent von 1997 beschrieben [135]. Das Ergebnis war der neue GlidArc®-II-Typ. Das Prinzip ist in der Abbildung 2-28 a) mit einer stationären Elektrode (Position 1), rotierenden Elektroden (Position 3), der Hochspannungsquelle (AC) und den Hochspannungsentladungsfilamenten (Position 7) dargestellt. Dieser neue Reaktor hat eine Kapazität von 60 l, wurde aus Edelstahl gefertigt und für die Verarbeitung von H_2S als Pilotanlage von Czernichowski gebaut und im Experiment getestet (siehe Abbildung 2-28 b)). So wurde ein Umsatz von mehr als 50 % vom H_2S -reichen Gas erreicht. Der Reaktor ist sehr kompakt und auch für große Gasströme geeignet. Beispielsweise können drei 2 A und 2 kV-Entladungen für eine Stufe realisiert werden. Beim Hinzufügen von einer vierten Stufe hat der Reaktor eine Leistung von 50 kW. Der Reaktor hat einen Durchmesser von 0,3 m und eine Höhe von 0,5 m (30 l-Volumen). Ein solcher Reaktor kann etwa bis zu 500 m³/h Gas verarbeiten [132].



a)

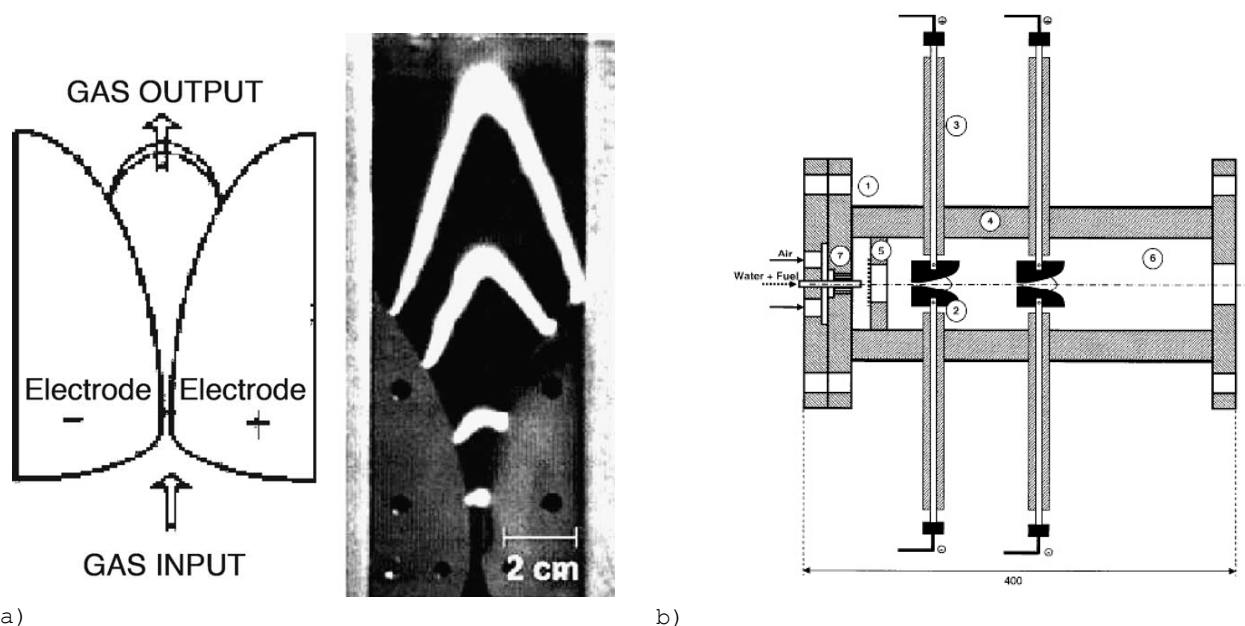
b)



Abbildung 2-28: (a) GlidArc®-II und (b) Pilotanlage (60 l und 36 Elektroden) für die H_2S -Verarbeitung (SulfArc) [132].

In der Arbeit von Paulmier und Fulcheri [14] wurde die GlidArc®-Technologie bestehend aus zwei divergierenden Elektroden für die autotherme Reformierung von Benzin angewendet. Der Reaktor aus dem CEP-Zentrum (Center for Energy and Process, France) arbeitet bei einem Druck bis zu 3 bar mit einer Eingangstemperatur von 773 K und einer thermischen Energie im Bereich von 10 kW bis 40 kW des Benzin-Feeds. Eine schematische Darstellung des Designs des Lichtbogens und des Plasmareaktors finden sich in der Abbildung 2-29.

Der Plasmareaktor hat ein Volumen von 6,3 l. Kraftstoffdämpfe und Wasserdampf werden über ein Rohr aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 4 mm eingedüst. Heiße Luft wurde durch sechs Löcher konzentrisch zugeführt. Die Feedgeschwindigkeit war höher als 80 m/s und damit lag die Verweilzeit im Plasma und in der Reaktionskammer im Bereich von 3 bis 12 ms. Das S/C-Verhältnis wurde bei den Versuchen von 1 bis 3 für die autotherme Reformierung und sogar bis zu 5 für die Dampfreformierung variiert, wobei das O/C-Verhältnis zwischen 0,3 und 1,25 für die autotherme Reformierung lag. Die zwei auseinandergehenden Elektroden, die in der Abbildung 2-29 a) gezeigt sind, wurden aus Wolfram angefertigt, jeweils 45 mm lang, 20 mm hoch und 2 mm breit [14]. Die elektrische Verbindung zu den Elektroden wurde aus Inconel-Rohren umgeben von einem Aluminiumoxid/Siliciumoxid-Rohr als elektrische Isolierung gefertigt. Die Stromversorgung der Elektroden arbeitete mit Wechselstrom oder Gleichstrom und einer Spannung von 5.000 V für die erste Elektrode und 10.000 V für die zweite, während der Strom im Bereich von 400 mA bis 450 mA lag und die bevorzugte Option ein Betrieb im Wechselstrom war, weil die Elektrodenerosion für den Gleichstrombetrieb ungleichmäßig (höher an der Anode) ist. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 2 mm. Für die autotherme Reformierung war der Wasserstoffgehalt in dem Produktgas 7 vol. % auf Trockenbasis, der bei einem niedrigsten O/C-Verhältnis von 0,3 und einem S/C-Verhältnis von 2,5 erreicht wurde. Der Benzin-Umsatz betrug unter diesen Bedingungen 10 %. Wenn das O/C-Verhältnis von 0,3 auf 1,25 erhöht wurde, erreichte der Benzin-Umsatz einen Wert von 50 %, aber der Wasserstoffgehalt verringerte sich von 7 Vol. % auf 1 Vol. % auf Trockenbasis. Eine Verbesserung des Benzin-Umsatzes wurde durch reine Dampfreformierung erreicht. Der Wasserstoffgehalt stieg von 7 auf 30 Vol. %, währenddessen war der Benzin-Umsatz bei S/C = 3 noch geringer mit 57 %, bestimmt auf der Trockenbasis [14].



a) b)
Abbildung 2-29: Schematische Darstellung: (a) Design des GlidArc®-Lichtbogens und (b) Design des Plasmareaktors mit allen Positionen: (1) Edelstahlbehälter; (2) Elektroden; (3) Elektrodenträger; (4) Innenwärmeisolation; (5) Flammenführung; (6) Plasma-Kammer; (7) Injektionssystem [14].

Ein weiterer Reaktor, der von Czernichowski et al. [123] für die Reformierung von Erdgas, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Benzin, JP-8 und Diesel betrieben wurde, ist in der Abbildung 2-30 gezeigt. Der hier gezeigte GlidArc®-Reformer arbeitete bei einem Leistungswert von 7 kW und hatte ein Volumen von 0,6 l. Das Plasma wurde mit einer Spannung von 10 kV und einem Strom von 25 mA erzeugt und hatte einen gemittelten Leistungsverbrauch von 100 W. Der Kraftstoff JP-8, der als Flugzeugtreibstoff verwendet wird,

wurde bei einem O/C -Verhältnis von 1,4 umgesetzt und das Reformat enthielt zwischen 10 und 16 Vol. % Wasserstoff bestimmt auf Trockenbasis und bis zu 20 Vol. % Kohlenmonoxid, 2,8 Vol. % Methan und 2,8 Vol. % Ethylen. Der thermische Wirkungsgrad des Reformers lag in dem Bereich von 75 %. Somit ist der Reformer auch als Vorreformer geeignet [29].

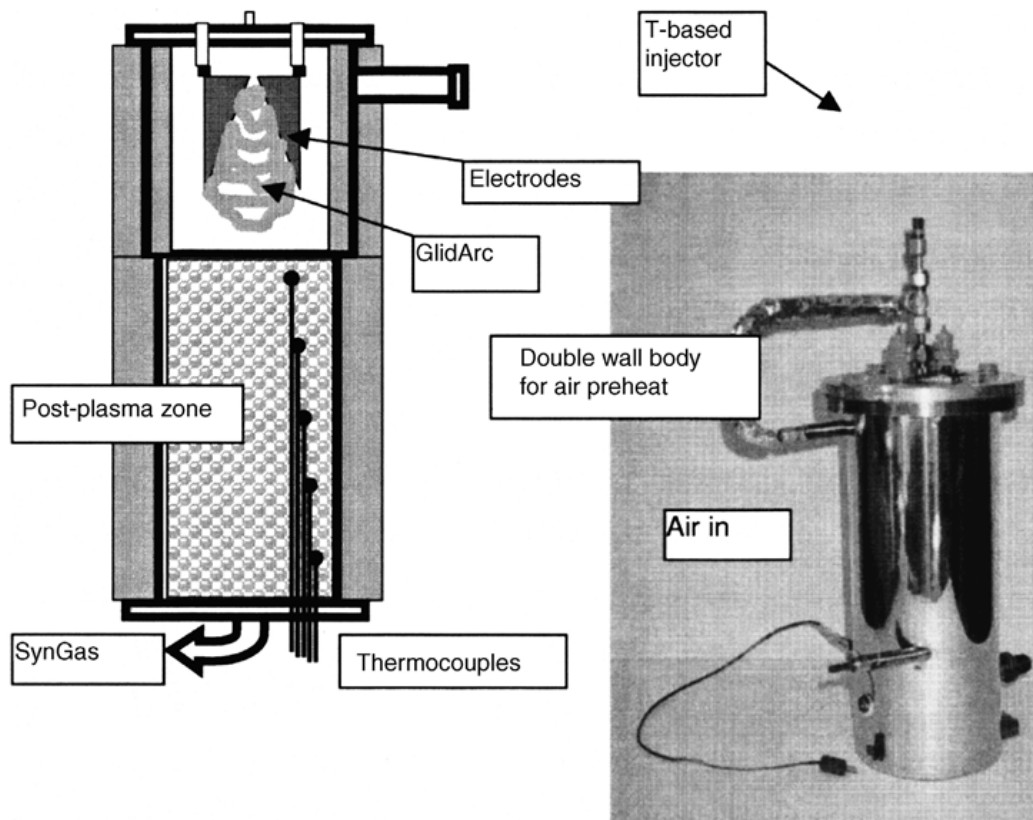


Abbildung 2-30: Schematische Darstellung des magnetischen GlidArc®-Reformers für die Anwendung von verschiedenen Kraftstoffen [29].

Die Gruppe von El Ahmar et al. [18] hat die Wasserstoffherzeugung aus einem Methan-Luft-Gemisch bei atmosphärischem Druck in einem 20 kHz Plasmareformer für Fahrzeuganwendungen untersucht. Die schematische Darstellung des verwendeten Plasmareaktors findet sich in der Abbildung 2-31. Der Plasmareaktor für die experimentelle Untersuchung des CH_4 -Luft-Gemisches arbeitete nach dem Prinzip der GlidArc®-Entladung, wie der zuvor im GREMI-Labor für die verschiedenen Anwendungen untersuchte Reaktor [136-141]. Das Design des Reaktors wurde für diese Anwendung vereinfacht. Der Reaktor bestand aus einem Quarzrohr (Länge: 300 mm, Innendurchmesser: 22 mm), in dem die zwei auseinandergehenden Elektroden eingesetzt waren. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug ungefähr 1 mm ganz in der Nähe des Gasgemisch-Injektors, um die Entladung zu zünden, wie in der Abbildung 2-31 a) gezeigt ist. Die so erzeugte Plasmaentladung wurde entlang den Elektroden durchgeführt und verlängerte sich bis zum Elektrodenende vor dem Verlöschen, was zu einer neuen Entladung in dem Bereich des Injektors führte [142-145]. Für eine maximale Leistung von 75 W war der Methan-Umsatz bei 58 % und der Wasserstoff-Gehalt ist 9 %. Die Veränderungen im Methan-Umsatz und dem Wasserstoff-Gehalt sind nicht linear, da für eine Leistung von 35 W der Methan-Umsatz über 13 % lag und der Wasserstoff-Gehalt in diesem Fall 2,5 % betrug.

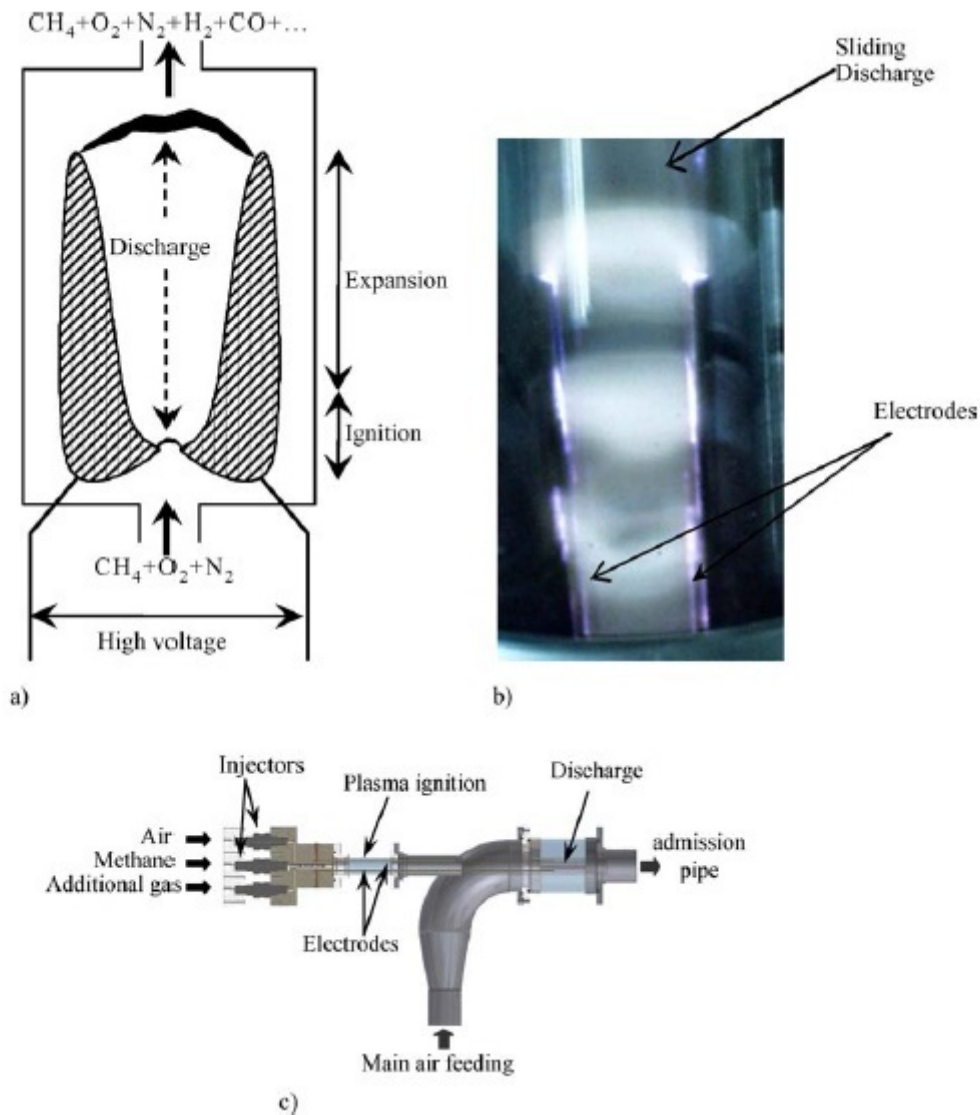
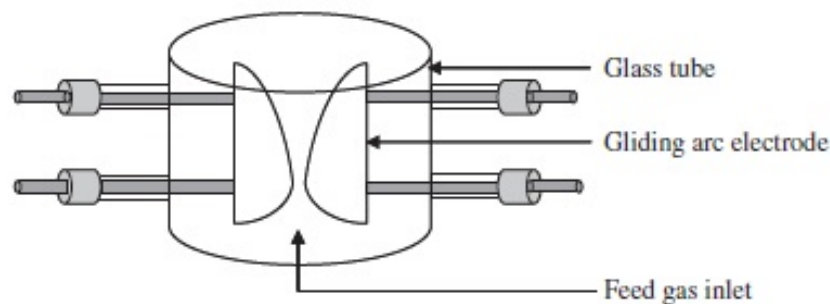


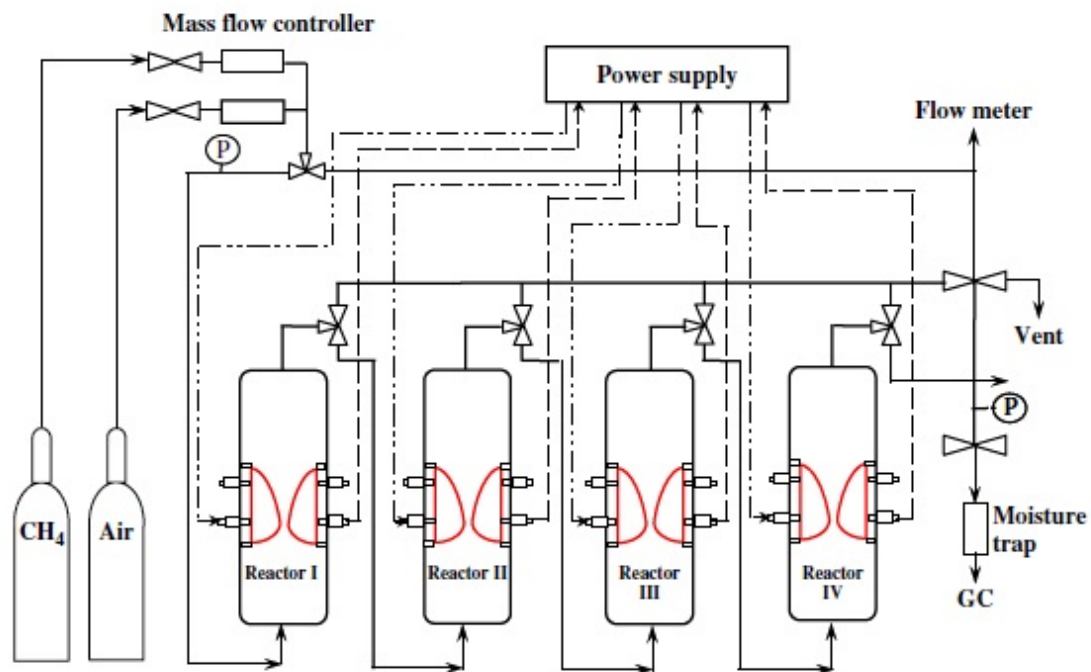
Abbildung 2-31: (a) Schematische Darstellung des verwendeten GlidArc®-Reformers, (b) optische Aufnahme der Lichtbogenentladung und (c) Prototyp für die Fahrzeuganwendungen [18].

Die konventionellen katalytischen Prozesse zur Methan-Umsetzung erfordern hohe Temperaturen. Die Studie von Sreethawong et al. [100] verwendete für die partielle Oxidation von Methan ein mehrstufiges GlidArc®-Lichtbogenentladungssystem, um Effekte wie z.B. der Stufenzahl, der Gaszusammensetzung, des Feedvolumenstroms, der angelegten Spannung und des Elektrodenabstandes auf den CH_4 - und O_2 -Umsatz und die Produktverteilung zu untersuchen. Das untersuchte System aus vier Einheiten von Lichtbogenreaktoren, die in Reihe geschaltet waren. Es wurde Wechselstrom mit unterschiedlichen Spannungen und Frequenzen angelegt (siehe Abbildung 2-32). Es zeigte sich, dass mit zunehmender Stufenzahl, zunehmender Spannung und zunehmender Elektrodenabstand der CH_4 und O_2 -Umsatz verbessert werden konnte. Ein gegenläufiger Effekt wurde bei abnehmendem O/C -Molverhältnis, größerem Feedvolumenstrom und gesteigerter Frequenz beobachtet. In diesem Fall wurden optimale Bedingungen bei einem CH_4/O_2 -Molverhältnis von 3 zu 1, einem Feedvolumen von $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ und einer Frequenz von 300 Hz für einen maximalen Umsatz von Methan und Sauerstoff mit sehr hohen Selektivität zum Synthesegas und sehr geringem Energieverbrauch erreicht. Der Energieverbrauch der Lichtbogenentladung in diesem vielstufigen System wurde im Bereich von etwa $2,45 \times 10^{-18}$ bis $2,96 \times 10^{-18} \text{ Ws}$ pro Methan-Molekül ermittelt. Das entspricht etwa $(15,3 \text{ eV} - 18,5 \text{ eV})/\text{CH}_4$ -Molekül im Vergleich zu $3,36 \times 10^{-18} \text{ Ws}$ mit 21 eV/ CH_4 -Molekül durch die Umwandlung in einem System von Corona-Entladung mit Stift- und Plattenelektroden [101]. Es wurde beobachtet, dass mit einem niedrigen O/C -Verhältnis der Umsatz von CH_4 und O_2 sowie die Selektivitäten

von CO und CO₂ verringert wurden, aber die Selektivitäten von C₂H₂ und C₂H₆ zunahmen. Das liegt daran, dass bei einem niedrigen O/C-Verhältnis mehr Methanmoleküle im Feed sind als Sauerstoffmoleküle, was zur Förderung der oxidativen Dimerisierung oder eventuell zu einer oxidativen Kupplungsreaktion von Methan führen kann. Mit einer höheren Frequenz nehmen der Umsatz von Methan und Sauerstoff ab, da der Strom verringert wird, was zu einer geringeren Erzeugung von der Reaktion initiiierenden Elektronen führt. Außerdem nehmen durch die Erhöhung der Spannung die beiden Umsätze zu, weil der Strom erhöht wird, was zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer Kollision zwischen CH₄ und O₂-Molekülen und Elektronen führt. Die Selektivitäten von C₂H₂ und C₂H₆ nehmen mit zunehmender Spannung ab. Als Hauptprodukt der Reaktionen zu höheren Kohlenwasserstoffen zeigte sich das C₂H₆. Bei einer höheren Spannung und niedrigerer Frequenz wurde das C₂H₆ weiter zu C₂H₄ und C₂H₂ dehydriert oder oxidierte zu CO und CO₂. Für beliebige Feedvolumenströme nahmen die Umsätze von CH₄ und O₂ mit der Erhöhung der Stufenzahl der Plasmareaktoren zu [101].



a)



b)

Abbildung 2-32: (a) Konfiguration des einzelnen GlidArc®-Reaktors und (b) schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus mit vielstufigen Reaktoren [101].

Der verwendete GlidArc®-Reaktor selbst wurde aus Glasröhren mit einem Außendurchmesser von 9,5 cm und einem Innendurchmesser von 8,5 cm angefertigt. Jeder Reaktor hatte zwei divergierende Elektroden, die aus Edelstahlblechen gefertigt wurden. Die Breite jeder Elektrode betrug 12 mm. Der Abstand zwischen den Elektroden war einstellbar und zwei Teflonplatten wurden am oberen und unteren Ende der Elektroden platziert, um das Gasgemisch durch die Reaktionszone zu zwingen. Die Temperatur an der Reaktorwand in der Plasmazone lag im Bereich von 150 °C-220 °C. Wegen des kühlenden Effekts wurde eine

Gasaustrittstemperatur von ca. 80 °C gemessen. Die in dieser Studie verwendete Stromversorgungseinheit, wurde in drei Schritten betrieben: (i) ein Hausnetzeingang von 220 V und 50 Hz wurde zu einem Gleichstrom mit 70 V Spannung umgewandelt; (ii) für den zweiten Schritt wurde ein 500 W Leistungsverstärker mit einer Funktionsgenerator verwendet, um den Gleichstrom in Wechselstrom mit einer sinusförmigen Wellenform und verschiedenen Frequenzen umzuwandeln und (iii) für den letzten Schritt wurde die Auslass-Spannung durch die Verwendung von zwei in Reihe geschaltet Transformatoren variiert. Die Ausgangsspannung und die Frequenz wurden durch einen Funktionsgenerator gesteuert. Da das durch die Spannung in jedem Plasmareaktor erzeugte Plasma nicht im Gleichgewicht ist, ist es nicht möglich die Spannung über die Elektroden des Reaktors zu messen. Daher wurden die "Low-side"-Spannung und Strom statt der "High-side"-Spannung und Strom berechnet. Außerdem wurde ein Leistungsanalysator (Lutron) wurde verwendet, um Leistung, Strom, Frequenz und Spannung an der niedrigen Spannungsseite der Stromversorgungseinheit zu messen [101].

Derselbe Reaktoraufbau wurde in der Arbeit von Ruengjitt et al. [146] unter Verwendung nicht thermischen Plasma zur Reformierung von Erdgassurrogat verwendet. Das Erdgassurrogat wurde in einem mit Wechselstrom betriebenen Plasmareaktor unter Umgebungsbeding untersucht. Um die Auswirkungen aller im Erdgas (CH_4) vorhandenen Kohlenwasserstoffe und CO_2 zu untersuchen, wurde der Plasmareaktor mit verschiedene Gasmischungen betrieben: rein CH_4 , CH_4/He , $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}$, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ und $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2$. Die Ergebnisse zeigten, dass die Zugabe anderer Gase zum Methan einen starken Einfluss auf die Reaktorleistung und die Plasmastabilität hatte. Der Vergleich aller untersuchten Feedzusammensetzungen zeigte die Reihenfolge $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2 > \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He} > \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He} > \text{CH}_4/\text{He} > \text{CH}_4$. Die maximalen Ausbeuten an Wasserstoff und C_2 -Produkten wurden in dem Gemisch von $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2$ mit etwa 35 % und 42 % erreicht. In Bezug auf den Energiebedarf für die Herstellung von Wasserstoff war das gleiche Gemisch optimal. Die benötigte Eingangsenergie lag im Bereich von $3,58 \times 10^{-18}$ bis $4,14 \times 10^{-18}$ Js oder etwa 22,36 eV bis 25,82 eV pro Molekül erzeugten Wasserstoff. Insbesondere ergab die Zugabe von Kohlendioxid den höchsten Umsatz von CH_4 und die besten Ergebnisse für die Wasserstoffausbeute, die Ausbeute von C_2 -Kohlenwasserstoffen und den niedrigsten Energieverbrauch [146].

Eine weitere Studie [147] untersuchte einen mikroskaligen GlidArc®-Lichtbogenreaktor für die Reformierung von Methan. Es wurde überwiegend Wasserstoff und Acetylen hergestellt. Die Selektivitäten waren mit ca. 75 % und ca. 70%-90 % aufgrund der hohen Leistungsdichte im Mikroreaktor und der extrem kurzen Verweilzeit viel höher als in einem herkömmlichen GlidArc®-Reaktor. Auch kleine Mengen von anderen Produkten (Ethylen, Ethylen, Ethan, Butadien und Koks) wurden in diesem Reaktor erzeugt. Ausserdem zeigten die Ergebnisse, dass der Methan-Umsatz stark von der Eingangsleistung und der Reaktordicke abhängig waren. Um die Auswirkung des Einsatzes von Katalysatoren auf die Reaktorleistung zu untersuchen, wurde ein Ni-haltiger poröser Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Katalysator durch Nassimprägnierung hergestellt und in dem kombinierten plasma-katalytischen System eingesetzt. Eine erhebliche Erhöhung des Methan-Umsatzes wurde erreicht, aber keine hohen Selektivitäten für Wasserstoff und andere Produkte. Durch Aufheizen der Oberfläche des Ni-Katalysators wurde eine signifikante Änderung der Produktselektivität, aber keine Verbesserung des Methan-Umsatzes erreicht [147].

In Abbildung 2-33 ist der Aufbau des GlidArc®-Mikroplasmareaktors gezeigt. Die Reaktorwände sind zwei Glasplatten, 7 cm breit, 10 cm lang und 0,5 cm dick. Zwei divergierenden Elektroden aus rostfreiem Stahl wurden vertikal im Reaktor eingesetzt und mit der Spannungsversorgung (Wechselstrom) verbunden.

Vorgebohrte Löcher in der Reaktorwand dienten als Gasein- und -auslass. Zwei Teflon-Platten, die zwischen den Reaktorglaswänden und den Elektroden auf den beiden Seiten platziert wurden, dienten zur Einstellung der Höhe des Reaktionsraumes und zur Abdichtung, um die Wirkung des Katalysators zu untersuchen, wurde eine 2 cm x 3 cm große Katalysatorplatte in eine Halterung aus Silikongummifolie gepackt und dann zwischen der Reaktorwand und die Teflonfolie auf der Rückseite des Mikroreaktors installiert. Um noch den Effekt der Katalysator-Oberflächentemperatur zu testen, wurde die Platte von außen mit einem Infrarot-Lichtstrahl auf 210 °C mit Hilfe einer Halogenlampe (LCB50) und einer IR-Strahl-Heizung (LCB-PS12, Inflight Industrial Ltd.) erhitzt. Die Temperatur auf der Oberfläche der Katalysatorplatte wurde mit Hilfe eines Thermo-Etiketten-Indikators gemessen [147]. Wie experimentell gezeigt wurde, ist die H_2 -Selektivität des GlidArc®-Mikroreaktors wesentlich höher als die eines herkömmlichen GlidArc®-Reaktors. Eine Verringerung des Reaktionsvolumens führt zu sehr kurzen Verweilzeiten des Gases (0,021 s bis 0,14 s), was Folgereaktionen (z.B. Kopplung- und Dehydrierungsreaktionen) verhindert. Im Fall der Kombination Plasma+Ni-Katalysator blieb der Methan-Umsatz mit und ohne Aufheizen der Katalysator-Oberfläche nahezu unverändert. Es zeigte sich nur ein Unterschied in der Produktselektivität, wobei bei dem Aufheizen die Selektivitäten für C_2H_4 , C_2H_6 und C stieg, während sie für C_2H_2 und C_4H_6 abnahm. Nur noch geringe Mengen

an gesättigten Kohlenwasserstoffen (C_3H_8 und C_4H_{10}) wurden gefunden. Reaktionen wie die Koksbildung aus Acetylen ($C_2H_2 \rightarrow 2 C + H_2$) und Hydrierungsreaktionen verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z.B. C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6) können möglicherweise bei 210 °C auf den Ni-Zentren aktiviert werden. Das wiederum kann zu einer größeren Tendenz für C, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} führen.

Die Ergebnisse stimmen gut mit anderen Studien überein, die besagen, dass an einem Katalysator auf Ni-Basis das chemisorbierte Acetylen leicht zu C und H_2 gespalten und dass C_2H_4 und C_2H_6 in dem Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C hydriert werden [148–150]. Die Ergebnisse zeigen also, dass ein Aufheizen die Absorption von CH_4 -Moleküle nicht stark beeinflusst, dass es aber eine wesentliche Rolle bei der Umsetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu höher gesättigten spielt.

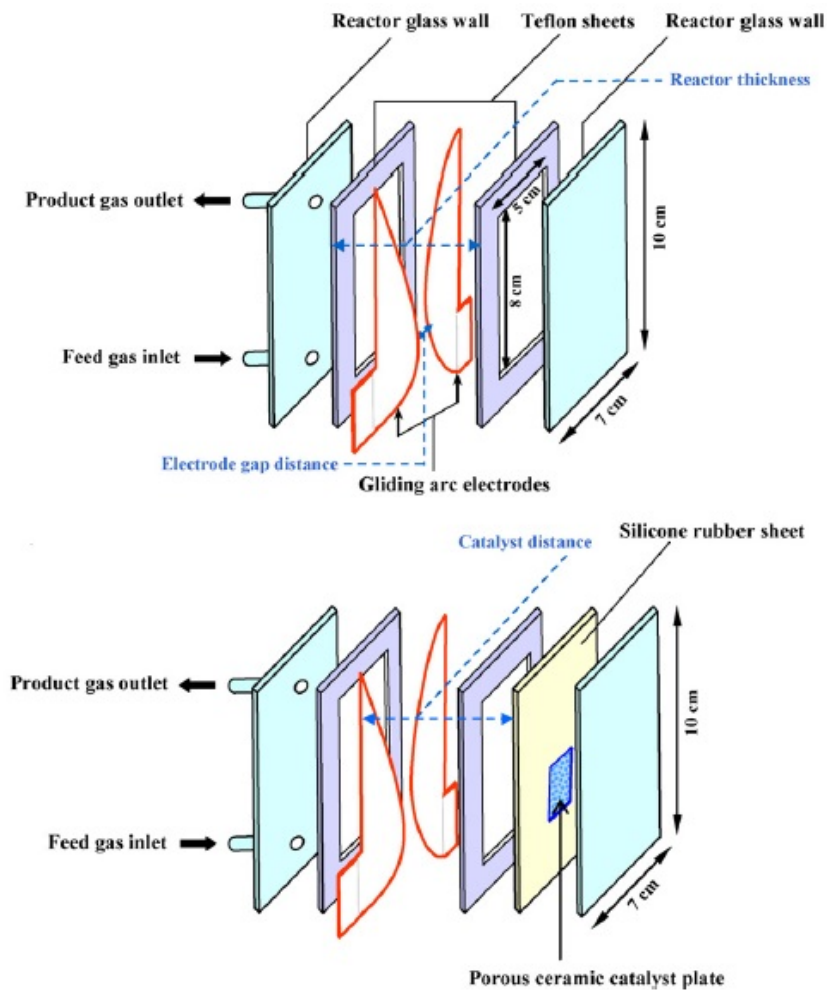


Abbildung 2-33: Schematische Darstellung des GlidArc®-Mikroplasmareaktors (oben): ohne Katalysator und (unten): mit Katalysator [147].

Abbildung 2-34 zeigt die schematische Darstellung einer Kombination aus einem GlidArc® mit einem katalytischen Reaktor zur Untersuchung der partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas. Die Untersuchungen wurden teilweise in einem adiabatischen, plasmaunterstützten (nicht-thermischen) GlidArc® Reaktor mit einem Ni-Katalysator durchgeführt. Zwei Fälle wurden untersucht: (i) einmal mit Luft (Molverhältnis von $O_2/N_2 = 21/79$) als Feed und (ii) mit angereicherter Luft (Molverhältnis von $O_2/N_2 = 40/60$). Außerdem wurde für beide Fälle die Auswirkung des O/C -Verhältnisses der Raumgeschwindigkeit ($GHSV$) und der Austrittstemperatur (T_{exit}) nach dem Katalysatorbett untersucht. Die Ausbeute an Synthesegas und die thermische Effizienz des Reaktors wurden analysiert und verglichen. Es konnte ein H_2/CO -Verhältnis von 2 erreicht werden. Die optimalen Bedingungen sind im Falle der Luft: O/C -Verhältnis von 1,4 eine Raumgeschwindigkeit $GHSV$ von 1,8 $NL/(g_{cat} \cdot h)$ und eine Maximaltemperatur (T_{max}) von 1065 °C. Für die angereicherte Luft lagen die Werte bei: $O/C = 1,4$, $GHSV = 1,8$ $NL/(g_{cat} \cdot h)$ und 1105 °C [151]. Die erzielten Ergebnisse sind für beide Fälle in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

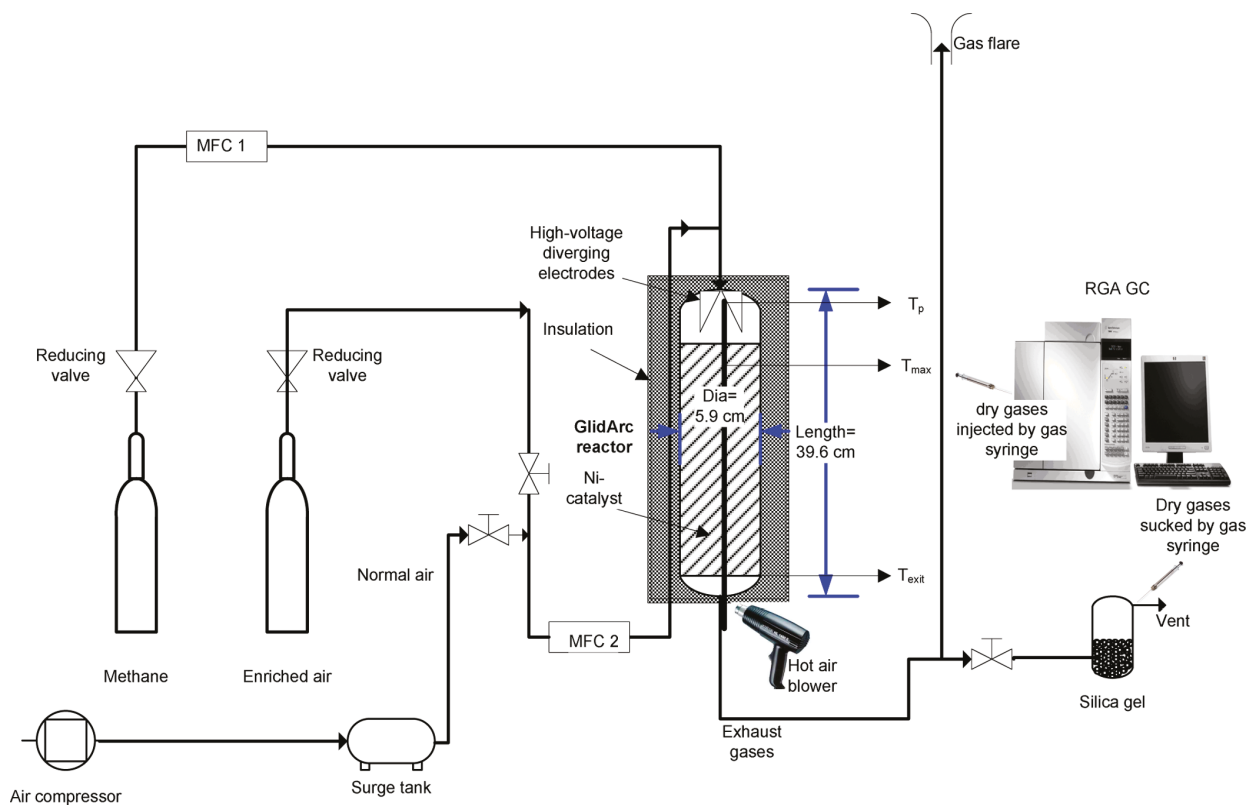


Abbildung 2-34: Schematische Darstellung eines GlidArc®-Reformers kombiniert mit einem Katalysatorbett; die Temperaturen wurden bei $T_p = 1\text{--}2\text{ cm}$ unter der Einlasszone im Plasmareaktor, $T_{\max} = 3\text{--}5\text{ cm}$ an der Oberfläche des Katalysatorbetts und $T_{\text{exit}} = 1\text{ cm}$ vor der Austrittszone der Abgase gemessen [151].

Tabelle 2.4: Zusammenfassung der Parameterstudie für die partielle Oxidation von Methan in einer Kombination von GlidArc®-Reaktor und Katalysatorbett [151].

Parameter	Fall 1: Normale Luft		Fall 2: Angereicherte Luft	
	Gleichgewicht	Experiment	Gleichgewicht	Experiment
O_2/CH_4 (mol/mol)	0,7	0,7	0,7	0,7
O_2/N_2 (mol/mol)	0,2658	0,2658	0,666	0,666
GHSV (NL/(g _{cat} ·h))	1,8	1,8	1,8	1,8
T_{\max} (°C)	1065	1065	1105	1105
T_{exit} (°C)	800	800	800	800
Synthesegas-Zusammensetzung (mol %)				
CH_4	0,06	0,5	0,16	1,2
CO_2	2,5	4	3,6	5,2
H_2	32	27,8	45,6	41,1
CO	16	13,7	22,7	20,3
N_2	49	53,6	27,8	32
C_{2+}	<1	<1	<1	<1
H_2/CO	2	2	2	2
X_{CH_4} (%)	99	98	99	96
X_{O_2} (%)	100	100	100	100
H_2 -Ausbeute (%)	86	68	86	67
CO -Ausbeute (%)	86	67	86	66
LHV η (%)	85	67	84	65

Das nächste System zur Wasserstoffherzeugung aus Biogas, bestehend aus einer Kombination von GlidArc®-Plasmareformer und katalytischem Reaktor, ist in Abbildung 2-35 nach Chun et al. [152] gezeigt.

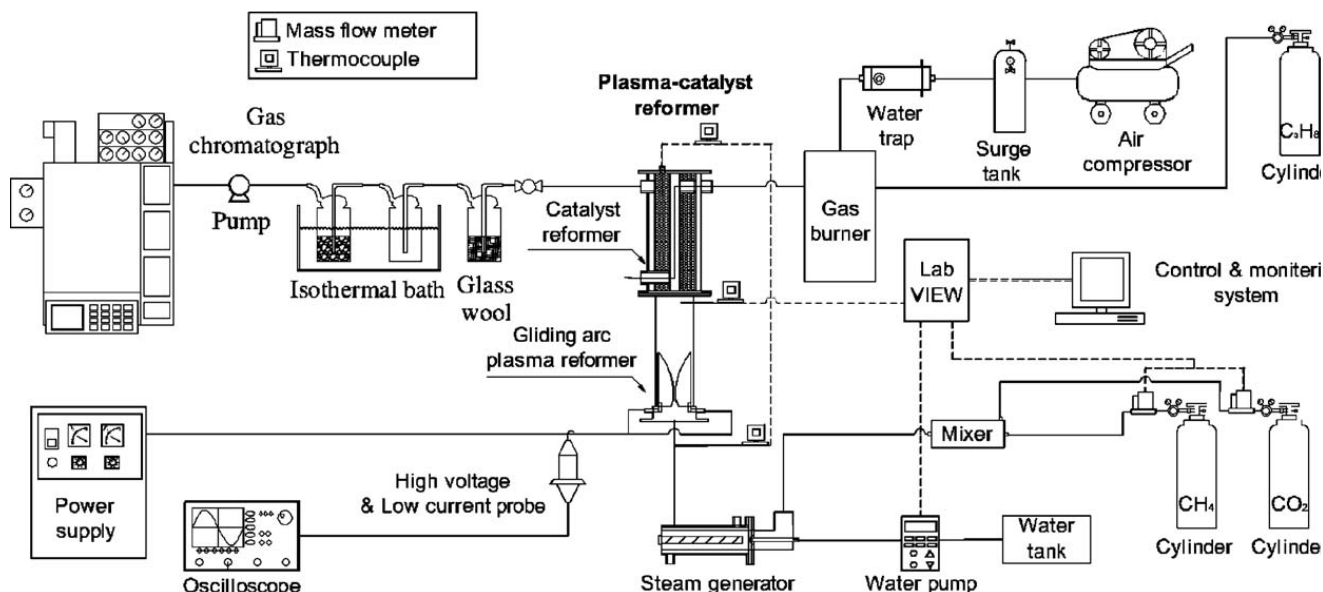


Abbildung 2-35: Schematische Darstellung des verwendeten GlidArc®-Plasmareformers und einem katalytischen Reaktor [152].

Die Gruppe von Chun et al. [152] entwickelte eine Kombination eines GlidArc®-Plasmareformers mit einem katalytischen Reaktor (GAPCR). Diese wurde eingesetzt, um aus Biogas Wasserstoff zu erzeugen. Die optimale Produktzusammensetzung für den Prozess ergab sich bei 62 % H_2 , 8 % CO , 27 % CO_2 , ohne CH_4 . Sie wurde bei einem S/C-Verhältnis von 3, einer Katalysatorbett-Temperatur von 700 °C, einem Feedvolumenstrom von 16 l/min, einer elektrischen Leistung von 2,4 kW und Biogas im Verhältnis von $CH_4:CO_2 = 6:4$ erzielt. Bei diesen Bedingungen waren die Ausbeute und die Selektivität von H_2 59 %, die Energieeffizienz 53 % bei einem spezifischen Energiebedarf von 289 kJ/mol [152]. Der GlidArc®-Reformer hatte 3 divergierende Elektroden unter einem Winkel von 120 ° mit einem Spalt von 4 mm, die auf einem Keramikring auf der gegenüberliegenden Seite in einem Quarzrohr befestigt waren. Das Quarzrohr diente zur Isolation und erlaubte die Beobachtung des Reaktorinneren. Die Düse für das gasförmige Feed, die einen Durchmesser von 3 mm hatte, ist am oberen Teil der Elektroden angebracht. Der Katalysator ist als dreifach koaxiales Rohr zur gleichmäßigen Erwärmung in den Reaktor eingefügt. Der benutzte Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator (Südchemie FCR-4, Japan) wurde mittels eines Imprägnierungsverfahrens hergestellt. Er besteht aus 12 % Ni (NiO) auf einem granulierten, sphärischen $\gamma-Al_2O_3$ als Katalysatorträger. Die Schüttdichte und der Durchmesser betrugen 1,22 kg/l und 2 mm. Die Spannungsversorgung (Unicorn Tech. UAP-15KIA, Korea) lieferte maximal 15 kV und 1 A (AC) [152]. Die Entwicklung und Konstruktion verschiedener Plasmaquellen für verschiedene Anwendungen in den letzten 45 Jahren hat gezeigt, dass GlidArc®-Reaktoren die beste Lösung für plasmachemische Anwendungen sind. Sie können unter Vermeidung der Energieversorgung, der Wasserkühlung und der Elektrodenerosion so leistungsfähig wie der klassische Plasmabrenner mit sehr kompliziertem Aufbau sein. GlidArc®-Instabilitäten bringen die chemischen Prozesse durch die Schaffung von Turbulenzen (Durchmischung) eher voran. Aktive Katalysatoren erlauben den Betrieb bei niedriger Fluidtemperatur. Die Entwicklungen der Gruppe von Czernichowski et al. [132] gelten als führende kostengünstige und hocheffiziente "Low-Tech"-Geräte in der Plasmachemie-Gemeinschaft.

2.3. Perovskitische Katalysatoren

Die überwiegende Zahl moderner Katalysatoren in der chemischen Industrie basiert auf der Verwendung von Mischmetalloxiden. Eines der Hauptthemen der Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ist die Herstellung von spezifischen maßgeschneiderten Mischoxiden, die in der Lage sind, komplexe Funktionen zu erfüllen. Das Erreichen solcher komplexer katalytischer Reaktionen erfordert einen multifunktionellen

Katalysator mit entsprechendem Festkörper, passenden Oberflächen und morphologischen Eigenschaften. Das verlangt entsprechendem Festkörper, passenden Oberflächen und morphologischen Eigenschaften. Das verlangt entsprechend umfangreiches Hintergrundwissen in Festkörperchemie, das im Bereich der heterogenen Katalyse bei der Gestaltung der Katalysatoren und bei der Technik oder Ingenieurwissenschaft angewendet werden kann [153].

Die perovskitischen Mischoxide mit einer Summenformel ABO_3 weisen eine große Bandbreite an Charakteristika auf. Dies kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass über 90 % der metallischen Elemente eine stabile, perovskitische Oxidstruktur bilden können [154]. Auch bieten die Perovskite die Möglichkeit zur Synthese von Mehrkomponenten durch die partielle Substitution von Kationen in den Positionen von A und B , was zu neuen substituierten Verbindungen mit der allgemeinen Formel $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$ führen kann. Diese Eigenschaften machen sie attraktiv für eine große Vielzahl von Reaktion, in denen sie als Katalysatoren verwendet werden. Weitere wichtige Aspekte der Perovskite betreffen die Stabilität der gemischten oder ungewöhnlichen Oxidationsstufen in der Kristallstruktur [153]. Die ideale Perovskit-Struktur ist kubisch und kann eine ähnliche Kristallstruktur wie das Mineral $CaTiO_3$ aufweisen. In der Summenformel von ABO_3 , ist A das größere Kation und B das kleinere. Beide sind in der Kristallstruktur unterschiedlich koordiniert sind. In dieser Struktur ist das Kation B 6-fach und das A -Kation 12-fach mit dem Sauerstoff-Anion koordiniert, wobei das größere A -Kation zu der Gruppe der seltenen Erden, Erdalkali- oder Alkalimetalle gehört und das B -Kation zu den dazugehörigen Übergangsmetallen mit 3d-, 4d- oder 5d-Orbitalen. Es gibt auch Strukturen vom Typ $A^{5+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ und $A^{3+}B^{3+}O_3$ je nach Wertigkeit [155]. Die A - und B -Kationen können zu den Sauerstoff-Anionen unterschiedlich angeordnet sein, wie die Abbildung 2-36 zeigt. Das A -Kation kann sich im Zentrum der kubischen Elementarzelle befinden mit einer Koordinationszahl von 12 im Gegensatz zum B -Kation mit der Koordinationszahl 6. Die Würfecken sind von den B -Kationen besetzt und die Sauerstoff-Anionen sind oktaedrisch um die B -Kationen angeordnet. Diese oktaedrische Anordnung des Sauerstoffs bildet das Skelett der Perovskit-Struktur. Eine mögliche Alternative ist, dass sich im Zentrum des Würfels ein B -Kation befindet.

In einer idealen Struktur sind die Atome dicht zueinander gepackt und der Abstand zwischen $B-O$ ist äquivalent zu $a/2$ (a ist die kubische Elementarzelle) während der Abstand zwischen $A-O$ gleich $a/\sqrt{2}$ ist. So ergibt sich eine Beziehung zwischen den Ionenradien [153]:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad (2-20)$$

Es wurde festgestellt, dass, wenn diese Gleichung (2-21) nicht exakt befolgt wird, die kubische Struktur noch die ABO_3 -Verbindung beibehalten kann. Ein Maß für die Abweichung von der idealen kubischen Perovskit-Struktur gibt der von Goldschmidt eingeführte Toleranzfaktor (t), der bei Raumtemperatur für empirische Ionenradien anwendbar ist [156]. Die Gleichung ist definiert als:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2-21)$$

Für eine ideale Perovskit-Struktur ist t gleich 1, für niedrige t -Werte bleibt die Struktur ($0,75 < t < 1,0$) erhalten. Der Toleranzfaktor kann im Bereich von $0,8 < t < 1,0$ und die Ionenradien von $r_A > 0,090$ nm und $r_B > 0,051$ nm liegen. Sehr viele Elemente aus dem Periodensystem bilden eine ideale oder verzerrte Perovskit-Struktur, je nach Toleranzfaktor. Die ideale Perovskit-Struktur erscheint nur in wenigem Fällen für Toleranzfaktoren sehr nahe bei 1 und bei moderaten Temperaturen. Unter anderen Bedingungen können verschiedene Verzerrungen der Perovskit-Struktur auftreten. Die Abweichungen von der ursprünglichen idealen Struktur sind als orthorhombische, rhomboedrische, tetragonale, monokline und triklin Symmetrie bekannt. Die letzten drei sind selten oder wenig charakterisiert [157]. Megaw [158] hat von einer kubischen Symmetrie berichtet, die von getrennten Wertebereichen des Toleranzfaktors t berichtet. Mit dem Goldschmidt-Toleranzfaktor t können die folgenden Symmetrien zugeordnet werden: (i) orthorhombisch oder monoklin ($0,8 < t < 0,9$); (ii) kubisch ($0,9 < t < 0,97$) und (iii) tetragonal ($0,97 < t < 1,02$). Tabelle 2.5 zeigt den Toleranzfaktor t und die Symmetrie des Systems von $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$).

Als Beispiele für eine ideale Perovskit-Struktur wurden die von $SrTiO_3$ und $LaMnO_3$ nach Baran angeführt [161]. Diese ideale Struktur kann bei hohen Temperaturen auftreten und wird durch eine rasche Abkühlung nicht konserviert [155].

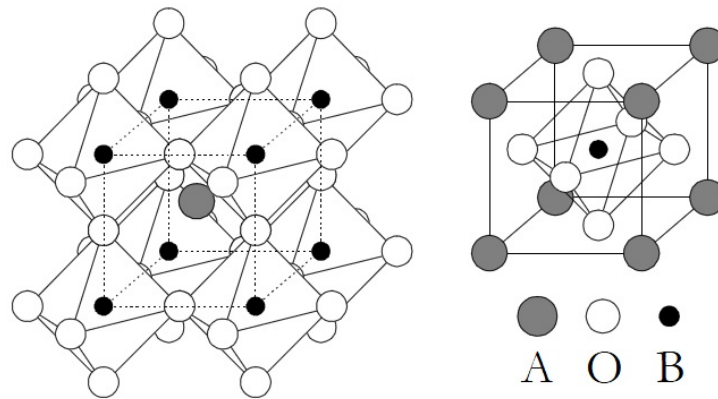


Abbildung 2-36: Schematische Darstellung der idealen Perovskit-Struktur [155].

Tabelle 2.5: Toleranzfaktor t und Symmetrie für die Systeme mit der Formel LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$).

Nr.	System	Toleranzfaktor t	Symmetrie	Quelle
1.	LaNiO_3	0,996	R	[159]
2.	LaMnO_3	0,92	M und O	[160]
3.	LaFeO_3	0,93	C	[160]
		0,954	O	[159]
4.	LaCoO_3	0,94	R	[160]
5.	LaCrO_3	0,91	M und O	[160]

R : Rhomboedrisch; M : Monoklin; O : Orthorhombisch; C : Kubisch

Die Struktur von LaMnO_3 ist eine orthorhombische nach der sogenannten Jahn-Teller-Verzerrung, unter gewissen Umständen sogar eine trigonale Struktur [162, 163]. Außerdem zeigte sich noch eine monokline Struktur, wie sie Yakel beobachtet hat [160]. Allerdings können andere La-Perovskite der sogenannten GdFeO_3 -Struktur mit orthorhombischem Kristallgitter zugeordnet werden. Z.B. besitzen die von LaNiO_3 , LaCoO_3 und LaAlO_3 als Elementarzellen eine rhomboedrische Struktur. Diese Verzerrung des Gitters wird oft LaAlO_3 -Struktur genannt [161, 164].

Die perovskitischen Mischoxide werden seit einiger Zeit nicht nur als Membranmaterial für die Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzellen ($\text{SOFC} = \text{Solid Oxide Fuel Cells}$), sondern auch als Katalysatoren für höhermolekulare Kohlenwasserstoffe eingesetzt, um diese zu erzeugen oder umzusetzen [165-167]. Der Vorteil der Perovskite liegt in ihrer Hochtemperaturbeständigkeit, der hohen Selektivität für Wasserstoff sogar in Gegenwart von Sauerstoff (geringe Selektivität bezüglich der Oxidation zu Wasser), der geringen Tendenz zur Bildung von polymeren Koks und ihrer minimalen chemischen Bindungsenergie mit Schwefel. Gerade die Vermeidung der Bildung von polymeren Koks aus dem bei der Plasmareformierung bevorzugt gebildeten Ethen prädestiniert perovskitische Katalysatoren auch für die hier erforderliche Synthesegasaufbereitung. Schließlich zeigen die perovskitischen Mischoxide auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wie Ferroelektrizität (BaTiO_3), Ferromagnetismus (SrRuO_3 und LaFeO_3 als schwacher Ferromagnetismus, Supraleitung ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), große Wärmeleitfähigkeit aufgrund des Exzitationstransports oder durch eine elementare Anregung des Festkörpers (LaCoO_3), Isolator zu Metallübergängen von Interesse für die Anwendung als Thermistor (LaCoO_3), Fluoreszenzlaser-Aktion ($\text{LaAlO}_3\text{:Nd}$) oder Transporteigenschaften von Interesse für die Thermokraft (La_2CuO_4) [153].

Eine Konfiguration eines Membranreaktors wird in der Arbeit von Dong et al. [168] vorgestellt, in der auch die partielle Oxidation von Methan zum Synthesegas untersucht wurde. Die Membran basierte auf dem System von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFO) und zeigte eine gemischte Leitfähigkeit (elektronisch/Sauerstoffionen) bei hohen Temperaturen. Die aus perovskitischen Mischoxiden hergestellte Membran zeigte eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit. Bei 850 °C, betrug die Sauerstoffdurchlässigkeit etwa

1,15 ml/cm²·min. Der Membranreaktor, der die partielle Oxidation von Methan zum Synthesegas angewendet wurde, bestand aus einer Oxidmembran. LiLaNiO_x/γ-Al₂O₃ mit 10 wt.% Ni wurde als gepackter Katalysator verwendet. In der Anfangsphase waren die Sauerstoffpermeationsrate, der Methan-Umsatz und die CO-Selektivität eng von dem Zustand des Katalysators abhängig. Es wurden 21 h benötigt, bis die Sauerstoffdurchlässigkeitsrate ihren Gleichgewichtszustand erreichte. Der verwendete Membranreaktor (*BSCFO*), der in der Abbildung 2-37 dargestellt ist, wurde erfolgreich für die partielle Oxidation von Methan bei 875 °C für 500 h betrieben. Die Ergebnisse zeigten einen Methan-Umsatz > 97 %, eine CO-Selektivität > 95 % und eine Sauerstoffdurchlässigkeitsrate von etwa 11,5 ml/cm²·min. Unter dieser Reaktionsbedingung wurde in der Arbeit von Dong et al. [168] gezeigt, dass die partielle Oxidation von Methan die Folge einer vollständigen Verbrennung von CH₄ zu CO₂ und H₂O unter Verbrauch des gesamten Sauerstoffs ist. Anschließend folgt eine Reformierungsreaktion für den Rest von CH₄ und CO₂ und H₂O zu CO und H₂.

Ein weiterer Anwendungsbereich von perovskitischen Mischoxiden ist die Oxidation von CO, die mit dem elektronischen Zustand der Übergangsmetallionen oder Defektchemie dieser Verbindung korreliert [154, 169]. So sind beispielsweise im System von LnBO₃ (Ln = Lanthanoide) die Ln³⁺-Ionen in der Katalyse im Wesentlichen inaktiv. Die aktiven Ionen sind B³⁺-Übergangsmetallionen, die relative große Abstände (ca. 0,4 nm) haben, wodurch sie ein ausgezeichnetes katalytisches Modell für das Studium der Wechselwirkungen zwischen CO und O₂ sind [153].

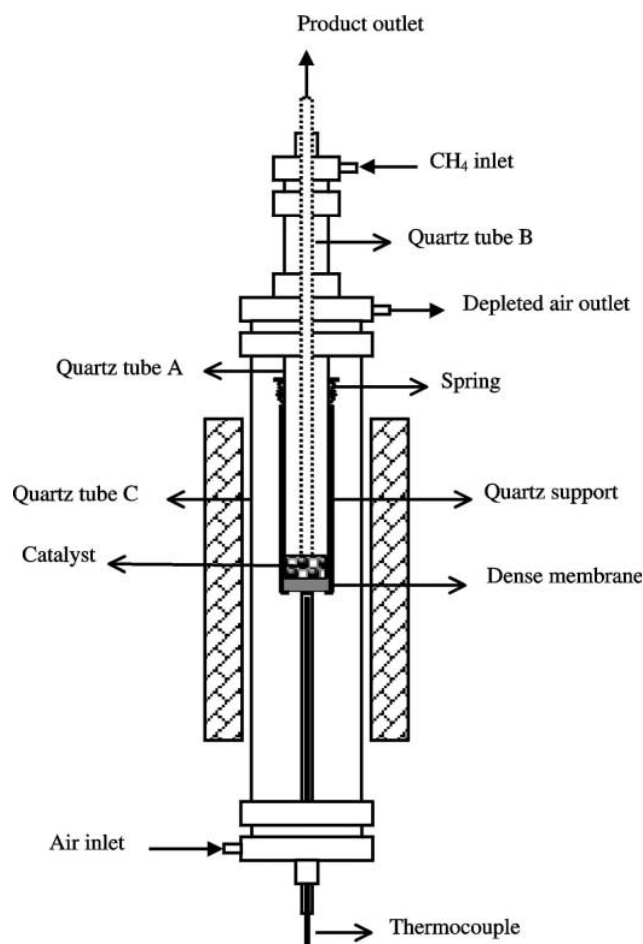


Abbildung 2-37: Schematische Darstellung des Membranreaktors für die partielle Oxidation von Methan zum Synthesegas [168].

Über eine erste Studie zur CO-Oxidation an Perovskitoxiden wurde von Parravano et al. [170] berichtet. Später beobachteten Kawai et al. [171] bei Anwendung von Ferroelektrika als Katalysator eine Diskontinuität in der Aktivierungsenergie für die Oxidation von CO mit O₂ oder mit N₂O auf BaTiO₃ in der Nähe der Curie-Temperatur bei 393 K. Die Oxidationsreaktion ist zuerst durch die Geschwindigkeit der Desorption von CO₂ begrenzt. Sie verläuft im Temperaturbereich von 373 K bis 473 K sehr langsam und über die

Oberflächendefekte des Katalysators. Es wurden viele andere perovskitische Mischoxide vorgeschlagen, bei denen die CO-Oxidation nach einem Prozess abläuft, in dem die elektronische Bandstruktur in der Nähe des Fermi-Niveaus eine wichtige Rolle spielt [154, 172]. LaBO_3 (B : Übergangsmetall von V bis Ni) zeigte Aktivität für die Reaktion aktiv [172-176] während LaCrO_3 am wenigsten aktiv für die CO-Oxidation war [177, 178].

Die Studien von Libby [179] und Pedersen und Libby [180] berichteten in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts auch von der Möglichkeit der Verwendung von perovskitischen Mischoxiden für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise von Paraffinen [181-184], Olefinen [185, 186], Aromaten [187-189] und möglichen Additiven zur Sauerstoffanreicherung [184, 187, 190-195]. An verschiedenen substituierten perovskitischen Katalysatoren in der Form von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Cr, Fe, Mn, Co, Y}$) wurde die Zersetzung von N_2O zu Sauerstoff und Stickstoff untersucht [196].

Perovskite sind auch für Abgasreinigungsprozesse geeignet und bieten eine Alternative zu den Edelmetallkatalysatoren, weil sie eine Reihe positiver Eigenschaften haben: (i) einfach zu synthetisieren, (ii) geringere Kosten, (iii) höhere Temperaturstabilität und (iv) höhere Temperaturbeständigkeit. Die meisten Untersuchungen in diesem Bereich basieren auf der Reduktion von NO durch die Verwendung von CO als Reduktionsgas bis zur Bildung von N_2O und Isocyanatspezies [197]. Verschiedene Systeme von perovskitischen Mischoxiden wurden schon in den frühen 90-er Jahren für die Reduktion von NO mittels CO untersucht. Dazu zählen die Systeme LaCrO_3 , [197], $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ [198], LaCoO_3 [199, 200], LaMnO_3 und $\text{LaMn}_{0,99}\text{Pt}_{0,01}\text{O}_3$ [201], LaMO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Fe, Co, Mn, Cr, Ni}$) [202-204], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ [205], $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ [206] und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [207, 208]. Eine effektive Reduktion von NO mittels C_2H_4 wurde über perovskitischen Mischoxiden basierend auf Co, Mn, Fe, Cr, Al, Sn und Ti als die am häufigsten verwendeten B -Kationen im System ABO_3 in der Arbeit von Harada et al. [209] untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass nur die Systeme mit einer Nichtreduktionsfunktion (Al, Sn und Ti) eine selektive Reduktion von NO katalysieren. Die anderen Redox-Kationen, die Perovskite enthalten, zeigen einen unerwünschten Verbrauch von C_2H_4 durch O_2 . Die Anwesenheit von Wasserdampf und Kohlendioxid-Abgasstrom zusammen mit den hohen Temperaturen des Gases machen die perovskitischen Mischoxide (ABO_3) aufgrund lokaler Überhitzung mit Edelmetall-Katalysatoren zu guten Kandidaten als Dreiwegkatalysatoren (TWC). Sie zeigen oft eine vergleichbare Aktivität [154]. Die Zugabe von Edelmetall (Pt, Pd, Rh) in die perovskitische Struktur führt zur Stabilisierung des Metalls gegen Sintern, Verdampfen oder Festkörperreaktion mit dem Substrat. Sorenson et al. [210] haben edelmetall-dotierte Perovskite für die gleichzeitige Reduktion von NO und die Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen verwendet. Diese Autoren fanden, dass die Substitution von mehr Kobaltit ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,94}\text{Pt}_{0,03}\text{Ru}_{0,03})\text{O}_3$ zu einer hochaktiven und selektiven Abgasnachbehandlung von Einzylindermotoren führt. Eine selektive Reduktion von NO_x (> 90%) wurde durch überschüssiges CO erreicht. Eine effiziente Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO wurde bei einem stöchiometrischen O_2 /Kraftstoff-Verhältnis beobachtet. Die Substitution einer kleinen Menge von Rh in dem $\text{LaMn}_{0,976}\text{Rh}_{0,024}\text{O}_{3,15}$ Perovskit ($\text{LaMn}_{0,976}\text{Rh}_{0,024}\text{O}_{3,15}$) führt z.B. zu einer hohen katalytischen Dreiweg-Aktivität in einer synthetischen CO + NO + C_3H_6 -Mischung [211]. Rh ist ein wesentlicher Bestandteil für die Reduktion von NO, während die Mn^{3+} -Ionen die vollständige Oxidation von CO und C_3H_6 ermöglichen. Die Alkali- und Erdalkali-Perovskite sind auch für die Verbrennung von Rußpartikeln im Dieselmotor hochaktiv [212, 213]. Die Zündtemperatur mit Perovskit-Oxiden verringert sich um mehr als 200 K, verglichen mit Kohlenstoffpartikeln allein. Die teilweise Substitution von Alkali- und Erdalkalimetallen in ABO_3 -Perovskiten an der A-Stelle verbessert die katalytische Aktivität bei der Verbrennung der Rußpartikel. Das Entfernen von Ruß wird auch durch die Anwesenheit von NO_x im Zufuhrstrom begünstigt.

Die Verbrennung von Methan und die Verbrennung von anderen langkettigen Kohlenwasserstoffen wurden an perovskitischen Katalysatoren intensiv untersucht. Nakamura et al. [214] und Misono [215] studierten die Propan Verbrennung auf die Sr oder Ce substituiertem LaMO_3 ($M = \text{Fe, Co}$). Die Aktivität von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ variiert in paralleler Weise zu der Reduzierbarkeit der Katalysatoroberfläche aufgrund der Menge an reversibel adsorbiertem Sauerstoff und der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der Sauerstoffisotope. Schließlich wurde festgestellt, dass ein enger Zusammenhang zwischen der O_2 -Adsorption und der katalytischen Aktivität bei der Verbrennung von Propylen und i-Buten besteht. Diese Reaktionen erfolgen durch einen Oberflächenmechanismus, bei dem der absorbierte Sauerstoff die dominante Spezies ist. Bei diesem Mechanismus sind die Geschwindigkeit der Adsorption der Reaktanten (insbesondere Sauerstoff) auf der Katalysatoroberfläche, die Reaktion der adsorbierten Spezies und die abschließende Desorption der Produkte sehr viel schneller als die Einbeziehung des Sauerstoffs in das Perovskitgitter [155]. Dies steht im Gegensatz zu einem Mechanismus, bei dem die Geschwindigkeit in erster Linie von der thermodynamischen Stabilität der Sauerstoffionenfehlstellen im perovskitischen Kristallgitter abhängt [162]. Aufgrund der

Stabilität der perovskitischen Mischoxide unter 1300 K, die eine hohe katalytische Aktivität zeigen, sind sie geeignete Katalysatoren für die Verbrennung von Methan (oder Erdgas). Ein Beispiel gibt die Arbeit von Arai et al. [181] in der die katalytische Verbrennung von Methan über LaBO_3 ($B = \text{Übergangselement}$) und Sr-substituierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($0 < x < 0,4$) untersucht wurde. Die Sr-substituierten Manganate, Kobaltite und Ferrite zeigten bei dieser Studie sehr hohe Oxidationsaktivitäten, verglichen mit der Aktivität eines $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verbrennungskatalysators [181].

Wie die Studie von Ferri und Forni [216] zeigte, hat die Substitution an der A-Stelle in dem System von $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Co, Fe, Ni}$; $\text{A}' = \text{Sn, Eu, Ce}$) einen starken Einfluss auf die Methanverbrennung. Die Katalysatoren wurden mittels des amorphen Citrat-Verfahrens hergestellt und im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C getestet. Eine Substitution an A-Stellen mit einem bivalenten (Eu, Sr)-Kation oder vierwertigen (Ce)-Metallkation führte zu einer Veränderung der katalytischen Aktivität. Die Substitution von La mit Eu oder Sr führt zu höheren Oxidationsstufen für Co. Je höher also die Menge an Sr ist, desto höher ist die Konzentration der Co^{4+} . Da jedoch Co^{4+} instabil ist, bilden sich am Ort der Sauerstoffabgabe entsprechend Sauerstoff-Fehlstellen. Im Gegensatz dazu führt ein Einfügen von Ce^{4+} zu einer teilweisen Reduzierung der Co^{3+} zu Co^{2+} . Folglich entsteht eine große Menge an aktiven Zentren für die Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase. Das System von $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ erwies sich als der aktivste Katalysator. Es zeigte einen vollständigen Methan-Umsatz bei 500 °C [216].

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit perovskitischer Katalysatoren ist die oxidative Kopplung von Methan. Mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ wurde Methan mit Selektivitäten von bis zu 70 % umgesetzt. Die Umsätze zu C_2H_6 und C_2H_4 lagen im Bereich von 1073 K bis 1173 K, aber nur bei etwa 1-3 % [217].

Hamakawa et al. [218] berichteten über Daten zur CH_4 -Kopplung unter Verwendung eines perovskitischen Mischoxids ($\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCYO)) als Festelektrolyt in einer elektrochemischen Zelle. Weil kein gasförmiges O_2 vorlag, das die Verbrennungsreaktion katalysieren könnte, führte dies zu einer viel besseren C_2 -Selektivität als mit dem herkömmlichen katalytischen Verfahren. Die Gruppe von Chiang et al. [219] untersuchte auch die dehydrierende Dimerisierung von Methan unter Verwendung von protonenleitenden Membranen (SCYO). Sie haben vorgeschlagen, dass die Protonenabstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung eines CH_3 -Radikals ist. Ein Vergleich der Aktivitätsdaten zeigt, dass der SCYO Membranreaktor eine wesentlich größere Ausbeute als ein herkömmlicher katalytischer Reaktor liefert [220]. Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich die Gleichgewichtsumwandlung der Dehydrierungsreaktion durch die Verwendung einer protonenleitenden Membran in einer elektrochemischen Reaktorzelle verändern lässt.

In der Literatur sind viele Beiträge über die partielle Oxidation von Methan mit mehreren perovskitischen Katalysatoren zum Synthesegas bekannt [221-224]. Die wichtigsten Reformierungsprozesse sind im Unterkapitel 2.1 beschrieben. Slagtern und Olsbye [222] untersuchten die katalytische partielle Oxidation (Teiloxidation) von Methan zu Synthesegas auf LaBO_3 ($B = \text{Co, Cr, Ni, Rh}$). Sie berichteten über die "in-situ" Bildung und die hohe Aktivität der Katalysatoren. Als bestes System ergab sich La-Rh-O. Hier wurde ein Methan-Umsatz von 95 % mit einer Selektivität zu Kohlenmonoxid von 98 % auch nach 120 h im Gasstrom bei 800 °C erreicht. La-Ni-O wurde, wahrscheinlich aufgrund der Bildung von Koks, nach etwa 17 h im Gasstrom deaktiviert. Das La-(Ni-Rh)-O-System zeigte eine verbesserte Stabilität im Vergleich zu La-Ni-O. La-Co-O ergab während der ersten 30 h des Tests hauptsächlich Kohlendioxid, dann verschob sich die Selektivität zum Kohlenmonoxid. Es wurde danach eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet.

La-Cr-O erzeugte überwiegend Kohlendioxid [222]. Eine Reihe von $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -basierten Mischoxid-Katalysatoren, die Chrom, Eisen, Kobalt oder Nickel enthielten, wurden mittels des Citrat-Verfahrens hergestellt und für die partielle Oxidation von Methan verwendet. Ein Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y > 0,1$) zeigte eine hohe Aktivität für die Verbrennung von Methan bei einer Temperatur von 873 K. Bei 1073 K verschob sich die Selektivität zum Synthesegas. Eine Erhöhung von y ergab hohe Aktivität für die CH_4 Verbrennung. Die höchste Selektivität zur Erzeugung von Synthesegas erhält man bei 1073 K an einem Katalysator mit $y = 0,2$. Unter den Bedingungen der Synthesegasbildung wurde die Gesamtreaktion durch zwei aufeinanderfolgende Vorgänge gesteuert: (i) der erste Teil des Katalysatorbetts katalysierte die CH_4 -Verbrennung unter der O_2 -reichen Atmosphäre, und (ii) der zweite Teil des Bettes katalysierte die CH_4 -Reformierung mit dem H_2O . Im ersten Teil in der O_2 -reichen Atmosphäre wurde CO_2 erzeugt. Im Fall des Kobaltkatalysators wurde die Perovskit-Struktur reduziert, was eine relativ hohe Selektivität für die oxidative Kopplung von Methan und die Synthesegas-Produktion ergab. Die Katalysatoren katalysierten auch die Kohlendioxidreformierung von Methan. Sie zeigten eine hohe Aktivität und Selektivität im Gegensatz zu den Nickel enthaltenden Katalysatoren [223]. Eine Reihe von perovskitischen Katalysatoren in der Form von LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Cd}$) wurde für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas untersucht. Bei einer Temperatur von 1009 K zeigte sich das

Gd-Co-O-System als guter Katalysator mit einem Methan-Umsatz von 73 % und Selektivitäten von 79 % und 81 % jeweils für CO und H₂. Eine relativ niedrige Aktivität zeigten Nd-Co-O und Sm-Co-O unter denselben Reaktionsbedingungen. Der La-Co-O Katalysator war aktiv für die CH₄-Verbrennung. Es wurden nur Spuren von H₂ und CO beobachtet. Ein weiteres Ergebnis war, dass die H₂- und CO-Ausbeuten bei konstanter Temperatur mit abnehmenden Ionenradien der seltenen-Erden-Elemente zunahmen. Dies passiert unter der Berücksichtigung der Oxidationsstufe +3 und einer Koordinationszahl von 8 des Strukturtyps *A* für La₂O₃, Pr₂O₃ und Nd₂O₃ und des Strukturtyps *B* für Sm₂O₃ und Gd₂O₃ [221]. Somit bewirkte Gadolinium, das den kleinsten Ionenradius hat, die höchste CO- und H₂-Ausbeute und bei dem La-enthaltenden Katalysator (größter Ionenradius) wurde im Gegensatz dazu kein Synthesegas beobachtet.

Yamada et al. [225] untersuchten die Partialoxidation von Methan mit Sauerstoff (oder Luft) in einer Feststoff-Oxidbrennstoffzelle. Es stellte sich heraus, dass die Dotierung einer kleinen Menge von Kobalt in dem Elektrolyt wirksam ist und die Ausbeute von CO und H₂ erhöht. Somit ergab sich für die optimierte Zusammensetzung des Katalysators in der Form von La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O₃ bei einer Reaktionstemperatur von 1073 K für den Elektrolyt eine Leistungsdichte und Ausbeute von CO und H₂ von jeweils von 242 mW/cm² und 16 %. Eine kurze Zusammenfassung die Ergebnisse von anderen perovskitischen Katalysatoren für die Partialoxidation von Methan findet sich in der Tabelle 2.6.

Tabelle 2.6: Perovskitische Katalysatoren für die partielle Oxidation von Methan.

Katalysator	Temperaturbereich	Raumgeschwindigkeit L / (h x g _{cat})	CH ₄ -Umsatz	Quelle
LaNi _x Fe _{1-x} O ₃ , (x = 0-1)	400-800 °C	15	94 % (800 °C)	[226]
La ₂ NiO ₄	550-850 °C	59	97 % (800 °C)	[227]
3% LaNi _{0,9} Pt _{0,1} O _x /5% CeZrO ₂	900 °C	1800	94 % (900 °C)	[228]
7% LaNi _{0,9} Pt _{0,1} O _x /10% CeZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	900 °C	1800	92 % (900 °C)	[228]
La _{0,8} Sr _{0,2} (Mn _{1-x} Co _x)O ₃	300-700 °C	-	ca. 36 % (700 °C)	[229]
LaNiO ₃	827 °C	300	25 % (800 °C)	[230]

In der Arbeit von Lago [221] wurden eine Reihe von kobalthaltigen perovskitischen Oxiden mit der Formel LnCoO₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm und Gd) für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas untersucht. Alle getesteten Katalysatoren Ln-Co-O wurden vor dem Test "in-situ" reduziert, wobei das Kobaltmetall über die hier verwendeten Träger fein dispergiert war. Das beste System war der Gd-Co-O Katalysator mit einem Methan-Umsatz von 73 % und Selektivitäten von 79 % und 81 % für CO und H₂, gemessen bei 1009 K. Die Produktion von Synthesegas nahm für die anderen Katalysatoren in der folgenden Reihe ab: Sm-Co-O >> Nd-Co-O > Pr-Co-O. Der Katalysator La-Co-O war sehr aktiv für die Methanverbrennung. Unter den Reaktionsbedingungen wurden keine Spuren von CO und H₂ beobachtet.

Provendier et al. [226] untersuchten gemischte perovskitische Oxide der Formel LaNi_xFe_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 1). Es wurde beobachtet, dass sich das aktive Nickel durch Erhöhung der Eisenmenge während der Untersuchungen stabilisierte. Das Eisen erlaubte eine Kontrolle der reversiblen Migration von Nickel aus der Struktur auf die Oberfläche des Katalysators. Der beste Katalysator aus den untersuchten Mischoxiden war das System LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃. Bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C zeigten die LaFeO₃ und LaNi_{0,1}Fe_{0,9}O₃-Systeme niedrige Methan-Umsätze (31 % und 34 %) mit hoher CO₂-Selektivität (80 % und 73 %) und geringer Ausbeute an CO (6,3 % und 9,3 %). Für die anderen Katalysatoren in der Reihe (x > 0,1) wurde eine hohe Selektivität zum Synthesegas bei einer Temperatur von 800 °C beobachtet. Die CO-Ausbeute lag bei rund 82 % für die gemischten Perovskiten und erreichte einen Wert von 96,3 % für den LaNiO₃-Katalysator. Die katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren in der Reihe mit 0,2 ≤ x ≤ 0,9 waren vergleichbar. Mit der Ausnahme des LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃-Katalysators mit einer Ausbeute für CO von 87 %. Es muss betont werden, dass dieser Katalysator fast so gute Ergebnisse wie LaNiO₃ lieferte. Die Zusammensetzung des Produkts bei 800 °C war nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und entsprach dem Modell von Vermeiren [231], das die Verbrennung, Dampfreformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion kombiniert berücksichtigt.

Auf Ni-basierten perovskitischen Katalysatoren wurde die trockene Reformierung von Methan unter Verwendung von Kohlendioxid untersucht (siehe Tabelle 2.7). Diese Technologie zur Erzeugung von Synthesegas ist vielversprechend. Die entscheidende Aufgabe ist die Entwicklung eines effizienten und alternativen Katalysators unter Vermeidung der unerwünschten Bildung von Koks für die Umsetzung der beiden Treibhausgase.

Tabelle 2.7: Perovskitische Katalysatoren für die trockene Reformierung von Methan.

Katalysatoren	Temperaturbereich	Raumgeschwindigkeit L/(h x g _{cat})	CH ₄ -Umsatz	Quelle
LaNi _{1-x} Cu _x O ₃ (x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1)	750 °C	180	≈ 75 % (750 °C)	[232]
LaNi _{1-x} Ru _x O ₃ (0 < x < 1)	750-800 °C	72	> 50 % (800 °C)	[233]
LaNiO ₃ , La ₂ NiO ₄ , LaCoO ₃ , La ₂ CoO ₄	700 °C	90	72 % (700 °C)	[234]
Ln _{1-x} Ca _x Ru _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (Ln = La, Sm, Nd)	450-850 °C	24	98,85-99,77 % (800 °C)	[235]
LaNi _{1-x} Co _x O ₃	600-800 °C	15	≈ 100 % (800 °C)	[236]
La _{1-x} Ce _x NiO ₃ (x = 0; 0,05; 0,4 und 0,7)	600-750 °C	72	50 % (750 °C)	[237]
La _{1-x} Ca _x Ru _{1-x} Ni _x O ₃	650 °C	24	89,4 % (650 °C)	[238]
LaNiO ₃	700 °C	120	90 % (700 °C)	[239]

Hierfür wurden beispielsweise in der Arbeit von Araujo et al. [233] LaNi_{1-x}Ru_xO₃ (0 < x < 1) Katalysatoren untersucht. Alle untersuchten Katalysatoren waren aktiv, erzeugten aber Koks-Fäden, die allerdings für die Aktivität der Katalysatoren unschädlich waren. Nickel ist aktiver und selektiver für Wasserstoff als Ruthenium. Die Stabilität des Katalysators wurde aber durch das Ru verbessert, mit abnehmender Koksbildung. Der beste Katalysator war LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃, er war resistent gegen die Ablagerung von Koks. Die auf Ruthenium basierenden Katalysatoren wurden bei 800 °C aktiv und zeigten von Anfang an hohe Umsätze (60 % Methan-Umsatz und 70 % Kohlendioxid-Umsatz) [233]. Die Zugabe von Ca, Sm und Nd zu dem Perovskiten LaRu_{0,8}Ni_{0,2}O₃ wurde durchgeführt, um "in-situ" Nanopartikel von Ru(Ni) zu erzeugen, die die Kohlendioxidreformierung von Methan unterstützen sollten. Die Perovskite in der Form von Ln_xCa_{1-x}Ru_{0,8}Ni_{0,2}O₃ (Ln = La³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺) wurden als Katalysator-Prekursor synthetisiert. Der reduzierte Feststoff bis zum (Ru, Ni)/CaO und auf La₂O₃, Sm₂O₃ und Nd₂O₃ wurde weiterhin als Katalysator verwendet, um die Korrelationen zwischen der Wirkung bei der teilweisen oder vollständigen Substitution an der A-Stelle in der Form des perovskitischen Katalysators aufgrund der katalytischen Aktivität und Selektivität der "in-situ" gebildeten Nickel- und Ruthenium-Partikel zu begründen. Die Substitution von La durch Kationen mit kleineren Ionenradien (Ca, Nd, Sm) verringerte die Stabilität der Perovskite und senkte die Reduktionstemperatur. In der Calcium-Reihe waren La_{0,8}Ca_{0,2}Ru_{0,8}Ni_{0,2}O₃ und La_{0,5}Ca_{0,5}Ru_{0,8}Ni_{0,2}O₃ am aktivsten mit der höchsten Selektivität für CO, während die Samarium-haltigen Perovskite die besten aus der Lanthaniden-Reihe waren. Bei der Reduktion des Katalysators vor der Reaktion wurden kleine Ru-Ni-Nanopartikel erzeugt, welche die Koksbildung vermeiden. Das führte zu aktiven und stabilen Katalysatoren. Unter den besten Reaktionsbedingungen (Reformierung = 800 °C und Reduktion = 700 °C/8h) zeigten alle Katalysatoren hohen Umsatz und gute Selektivität für CO. Die besten Katalysatoren waren die aus der Calcium-Reihe. Es wurde beobachtet, dass die B-Kationen in den perovskitischen Katalysatoren die Methan und CO₂-Umwandlung nicht verändern, während die Ionen der A-Stelle die Stabilität und die Selektivität der Katalysatoren stark beeinflussen [235]. Die Katalysatoren mit der Formel LaNi_{1-x}Co_xO₃ wurden während des katalytischen Tests bis zur Bildung von Ni⁰, Co⁰ und La₂O₂CO₃ reduziert, die alle als aktive Phasen auftreten. Die Katalysatoren zeigten, mit Ausnahme von LaCoO₃ [236], eine hohe Aktivität und die Inhibierung der Bildung von Kohlenstoff und einen sehr hohem CH₄- und CO₂-Umsatz (nahe 100 %). In einer weiteren Studie wurde beobachtet, dass die Substitution von Cer (Ce) in der A-Stelle in der Formel La_{1-x}Ce_xNiO₃ (x = 0; 0,05, 0,4 und 0,7) zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führte. Durch das Einfügen von Ce erhöht sich darüber hinaus die Stabilität des Katalysators. Der La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃-Katalysator zeigte bei 1023 K die höchste Aktivität mit einem CO₂-Umsatz von 62 %. Der Einbau einer so geringen Menge an Ce in die Struktur von Perovskite war nicht nur die Ursache für die Verbesserung der katalytischen Performance der Perovskite nach der Reduktion, sondern auch für die Inhibition der Koks-Bildung [237].

Mischoxide mit perovskitischer Struktur können einerseits durch die klassischen Methoden und andererseits durch die Anwendung von Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Im Allgemeinen basieren die klassischen Methoden zur Synthese von perovskitischen Mischoxiden auf einer diffusionskontrollierten Festkörperreaktion, wie in Gleichung (2-22) [240].



Die Sintergeschwindigkeit ist von großer Bedeutung. Sie hängt von der Partikelgröße ab und kann durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden.

$$f = D \times \frac{\delta N}{\delta \chi} \quad (2-23)$$

f : Fluß [mol/cm².s]

$\frac{\delta N}{\delta \chi}$: Konzentrationsgradient [mol/l.cm]

D : Diffusionskoeffizient [cm²/s]; $D = D_0 e^{-\Delta H / RT}$

Je feiner die Edukte verteilt sind, desto kürzer sind die Diffusionswege und desto schneller kann die Reaktion ablaufen. Mit abnehmendem Partikelradius nimmt die Sintergeschwindigkeit nach der folgenden Gleichung (2-24) zu [240].

$$\frac{\delta r}{\delta t} = \frac{k}{r}; \text{Integration ergibt: } r^2 - r_0^2 = -kt \quad (2-24)$$

r_0 : mittlerer Kornradius zur Zeit $t = 0$

r : Kornradius zur Zeit t

k : Geschwindigkeitskonstante

Im Gegensatz zum Sol-Gel-Verfahren brauchen die klassischen Festkörperreaktionen lange Reaktionszeiten und sehr hohe Reaktionstemperaturen. Die beiden Methoden haben unterschiedlich lange Diffusionswege, wie in der Abbildung 2-38 schematisch dargestellt ist.

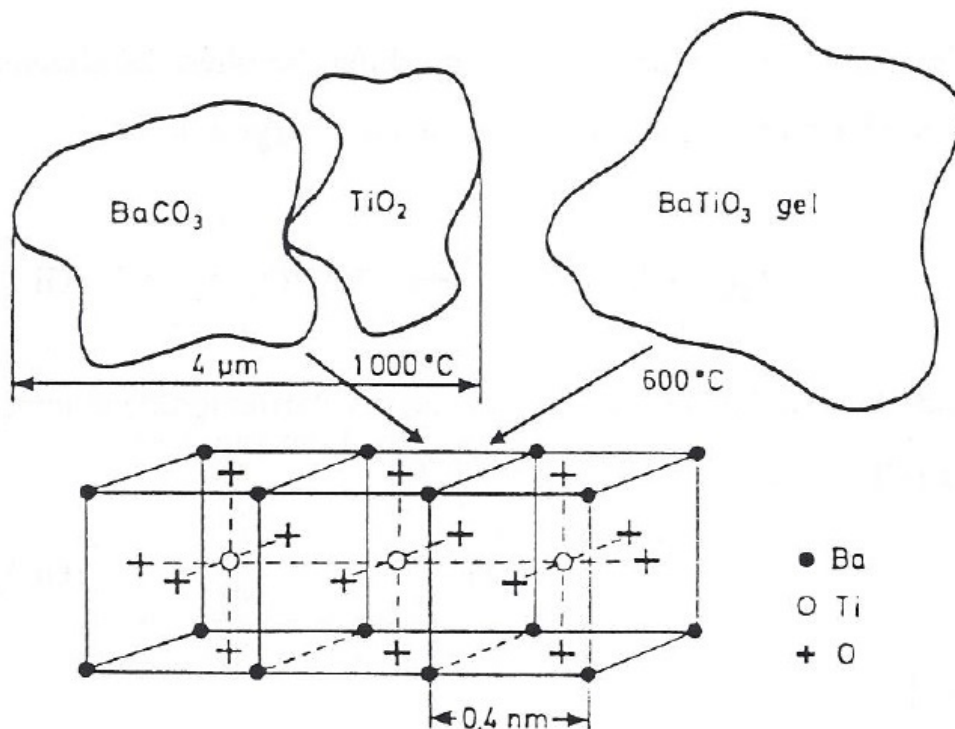


Abbildung 2-38: Schematische Darstellung des Vergleichs zwischen den klassischen Methoden und dem Sol-Gel-Verfahren zusammen mit den Diffusionswegen nach Schmidt [241].

Einen Vergleich der Syntheseschritte bei den klassischen Methoden und dem Sol-Gel-Verfahren zeigt Abbildung 2-39. Die Festkörperreaktion bei den klassischen Methoden erfordert eine sehr hohe Temperatur. Im Gegensatz zum Sol-Gel-Verfahren, wo die Reaktion bereits in der homogenen Lösung der Edukte

stattfindet, bildet sich ein komplexes dreidimensionales anorganisches Netz. Dabei sind die Diffusionswege im Vergleich zur klassischen Methode im Gel relativ kurz. Es wird daher eine sehr niedrige Reaktionstemperatur benötigt, was ein großer Vorteil ist. Wegen der höheren Reinheit der Mischoxide (ABO_3) und besserer Homogenität gewinnen Sol-Gel-Verfahren daher bei der Herstellung von Mischoxiden mit perovskitischer Struktur an Bedeutung [240].

In der Literatur findet man eine Reihe verschiedener Methoden bei der Synthese von perovskitischen Mischoxiden [154, 162, 242]. In Bezug auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften spielt die Präparation eine wichtige Rolle. Durch die verwendete Methode kann die Struktur, die Morphologie und Korngröße, sowie die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche festgelegt werden [154, 242-246].

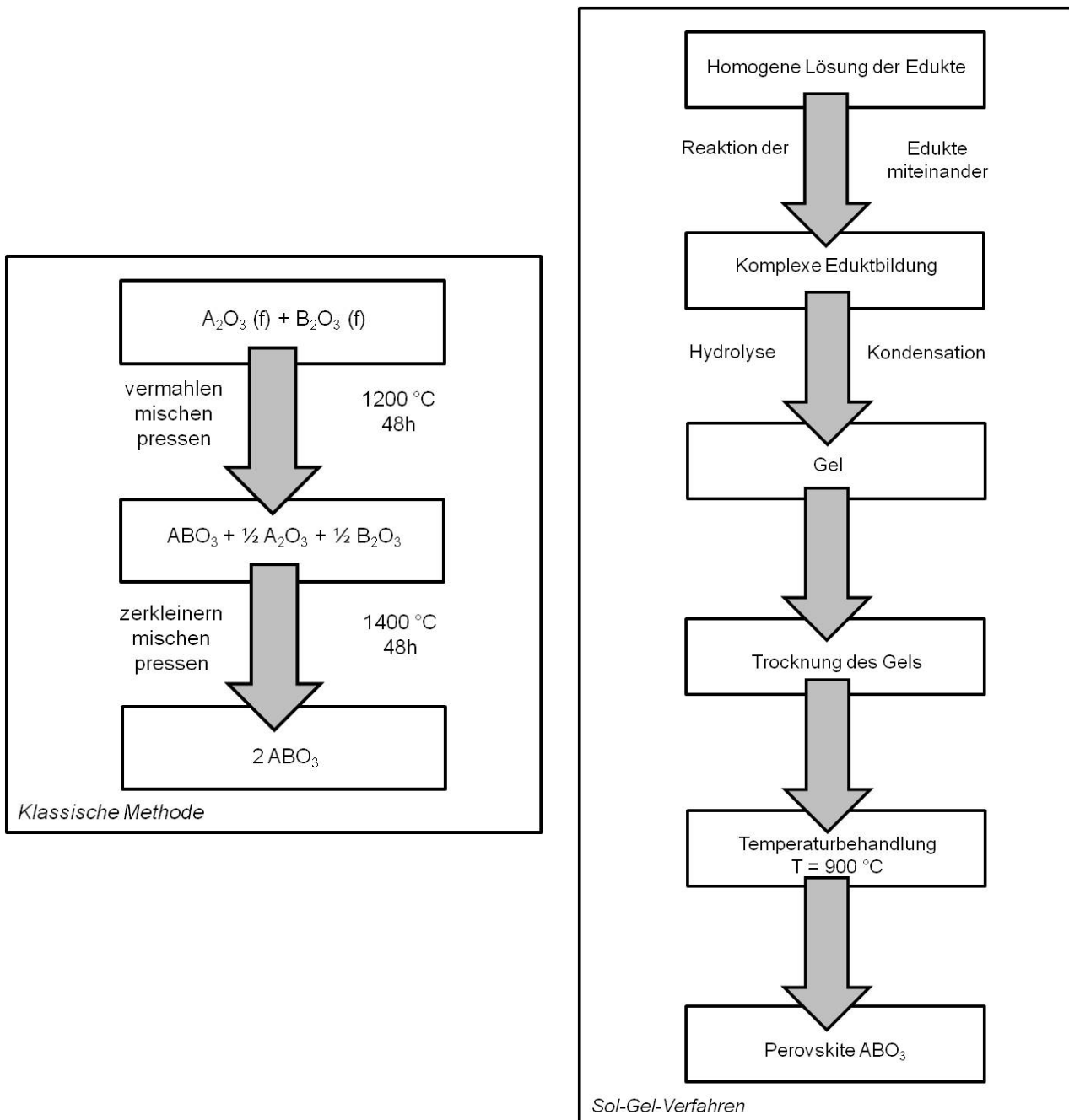


Abbildung 2-39: Vergleich zwischen der klassischen Methode und dem Sol-Gel-Verfahren zur Perovskitsynthese.

Porosität, Partikelgrößenverteilung sowie Größe und Beschaffenheit der Oberfläche spielen bei der heterogenen Katalyse eine entscheidende Rolle. Bei der Herstellung perovskitischer Mischoxide mit einer

großen spezifischen Oberfläche besteht jedoch ein generelles Problem. Einerseits muss den jeweiligen Prekursorsubstanzen (Oxide, Acetate, Nitrate usw.) genügend Energie zugeführt werden, um die charakteristische Gitterstruktur ausbilden zu können. Andererseits führen zu hohe Temperaturen zur Sinterung und damit zu kleinerer spezifischer Oberfläche. Auch ist eine Herstellungsmethode nur dann von praktischer Bedeutung für die Präparation von Katalysatormaterialien, wenn sie zur Darstellung technisch relevanter Mengen geeignet ist [155].

Die perovskitischen Mischoxide können durch eine Vielzahl von Verfahren synthetisiert werden, wie in der Tabelle 2.8 zu sehen ist.

Tabelle 2.8: Verschiedene Methoden zur Synthese von perovskitischen Mischoxiden.

Nr.	Methode	Quelle
[1]	Citrat-Verfahren ("amorphous citrate precursor")	[221, 233, 237]
[2]	Sol-Gel-Verfahren	[226, 232, 236, 248-250]
[3]	Zitronensäure Komplexierungsmethode ("citric acid complexation method")	[227]
[4]	Selbstverbrennungssynthese ("self-combustion synthesis technique")	[229]
[5]	Sprühpyrolyse ("spray pyrolysis")	[230]
[6]	Pechini-Methode	[234]
[7]	Modifizierte Citrat-Verfahren ("modification of the citrate method")	[235, 238, 247]
[8]	Selbstentzündungsverfahren ("auto-ignition method")	[249]
[9]	Fällung	[247]

Beispielsweise wurden Mischoxide der Formel von $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ durch thermische Zersetzung des amorphen Perkursors als Citrat hergestellt (sogenannter "amorphous citrate precursor" [233]) oder bei der Herstellung von LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) verwendet [221]. Als Ausgangsmaterial werden bei der Herstellung die Lösungen von Lanthan-, Nickel-, und Kobalt-Nitrate und Rutheniumchlorid in einem Atomverhältnis La:Ni:Ru von $1:(1-x):x$ verwendet (x ist der Substitutionsgrad). Parallel dazu wurde eine konzentrierte Lösung aus Citronensäure hergestellt und dann mit den oben genannten Lösungen in einem Glasreaktor bei Raumtemperatur gemischt. Die Mischung wurde bei 70°C in einem Restluft-Vakuum ("residual vacuum") von 10 Torr eingedampft, um das überschüssige Wasser zu entfernen und danach an Luft 96 h lang getrocknet. Es bildete sich ein amorpher Citrat-Prekursor. Dieser wurde gemahlen und an Luft bis zu 1000°C mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt. Die Proben mit Ruthenium wurden für 4 h bei 800°C bis zur Bildung der perovskitischen Struktur kalziniert. Ähnlich wurden die Proben von $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,00; 0,05; 0,40$ und $0,70$) nach dem Citrat-Verfahren hergestellt [237]. Die Synthese geht auch von Nitrat-Lösungen und einem Citronensäure-Monohydrat aus. Der Prekursor wurde in diesem Fall für 48 h bei 383 K bis zur Bildung eines porösen Materials getrocknet. Der Citrat-Prekursor wurde gemahlen und 3 h bei 823 K zersetzt. Das Endprodukt wurde an Luft bei 1173 K/10 h kalziniert, um die endgültigen Mischoxide zu erhalten.

Eine häufig verwendete Herstellungsmethode zur Synthese von perovskitischen Mischoxiden ist das Sol-Gel-Verfahren [226, 232, 236, 238, 247], (siehe Tabelle 2.8).

Wie bei dem oben beschriebenen Verfahren werden als Prekursor die Nitrate der entsprechenden Metalle zur Synthese von $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ verwendet. Sie werden separat in heißer Propionsäure gelöst. Die Menge an Nitratsalz wurde dem x -Substitutionsgrad ($0 \leq x \leq 1$) angepasst. Die Nickel- und Eisen-Propionsäure Lösungen wurden gemischt und schnell zu einer Lanthan-Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren wurde die erhaltene Lösung bis zur Ausbildung eines schwarzen Pulvers verdampft. Das resultierende Pulver oder schaumförmige Produkt wurde bei 750°C 4 h lang mit einer Heizrate von $3^\circ\text{C}/\text{min}$ kalziniert [226]. Im Gegensatz dazu wurde in der Arbeit von Morandi et al. [232] bis zur vollständigen Auflösung der Nitrate in der Propionsäure ständig etwa 4 h gerührt. Die Propionsäure wurde dann durch Erhöhung der Temperatur der Kochplatte über den Siedepunkt des Lösungsmittels verdampft, wodurch sich ein Harz ausbildet. Das Gel wurde bei 120°C von 24 h bis 48 h zu einem feinen Pulver getrocknet und dann bei $750^\circ\text{C}/4$ h kalziniert.

Valderramma et al. [236] synthetisierten aus Propionsäure perovskitische Mischoxide in der Zusammensetzung $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Nach der Bildung des Resins wurde dann flüssiges N_2 zugegeben und über Nacht weiter bei 110°C getrocknet. Zum Schluss wurde das Resin noch bei 750°C 4 h lang bei einer Heizrate von $3^\circ\text{C}/\text{min}$ zur Bildung der kristallinen perovskitische Mischoxide kalziniert.

Taguchi et al. [248-250] synthetisierten aus Polyacrylsäure (PAA) in einem Sol-Gel-Verfahren perovskitische Mischoxide mit der Zusammensetzung $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ und LaMnO_3 . Durch eine niedrige Kalzinierungstemperatur von 500°C und kleinere Konzentrationen von PAA wurde eine spezifische

Oberfläche von ca. 20 [m²/g] erzielt. Für die Mischoxide LaCoO₃ aus PAA wurde z.B. eine dreimal so große spezifische Oberfläche erzielt wie bei dem klassischen Herstellungsverfahren. Dabei wurde die Konzentration von PAA (1 x 10⁻² bis 4 x 10⁻² M) variiert und bei Temperaturen von 500 °C bis 900 °C 6 h lang an Luft kalziniert. Neue Arbeiten von Dinka [251] verfolgen den Ansatz, die Aktivität der Perovskite durch gezielte Dotierung mit Edelmetallen weiter zu erhöhen. Dadurch erfolgt eine besonders gute (atomare) Dispergierung und Immobilisierung der Edelmetalle im perovskitischen Gitter, was Sintervorgängen vorbeugt.

Beim nächsten Verfahren geht es um eine Komplex-Citronensäure-Methode, beispielsweise zur Herstellung von La₂NiO₄-Katalysatoren. Stöchiometrische Mengen von La- und Ni-Nitrat wurden in destilliertem Wasser gelöst und eine stöchiometrische Menge an Zitronensäure wurde der Lösung zugegeben. Dann wurde unter ständigem Rühren auf 80 °C erhitzt, bis sich ein Gel bildete. Dieses wurde dann bei 110 °C 12 h lang getrocknet und anschließend bei verschiedenen Temperaturen 5 h lang kalziniert. Die kalzinierten Proben wurden gepresst, zerkleinert und gesiebt, um eine Partikelgröße von 0,40 bis 0,50 mm zu erhalten [227].

La_{0,8}Sr_{0,2}(Mn_{1-x}Co_x)O₃ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) wurden mittels der modifizierten Glykol-Nitrat-Methode hergestellt. Diese Technik ist an sich eine Selbstverbrennungssynthese ("self-combustion synthesis technique"), mit der feine, homogene Metalloxide als Pulver produziert werden können. Die Ausgangsmaterialien wurden in diesem Fall in destilliertem Wasser, Wasserstoffperoxid und Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Lösungen wurden gemischt und in geeigneten Anteilen Glycin als Brennstoffquelle hinzugefügt. Die resultierende Lösung wurde gerührt und gekocht, um das überschüssige Wasser zu verdampfen. Nach einem geeigneten Verdampfungsschritt wurde die Lösung für die Verbrennung in ein Becherglas gefüllt. Das Becherglas wurde auf einer heißen Platte in einen Abzug gestellt, bis die richtige Konzentration erreicht wurde, bei der die Selbstverbrennungsreaktion stattfand. Das Becherglas wurde mit einem Nickelnetz bedeckt, um die Asche, aus der sich selbst erhaltenden Verbrennung zurückzuhalten. Diese Asche wurde anschließend bei 1000 °C 3 h lang kalziniert, um alle Spuren von Kohlenstoff zu entfernen [235].

Eine weitere Herstellungsmethode zur Bildung von homogenen Perovskiten ist das sogenannte Sprühpolymerisations-Verfahren, das zur Synthese von LaNiO₃ benutzt wurde. Der entstandene Katalysator wurde in Reformierungsreaktionen eingesetzt [235]. Bei dem Verfahren wird ein Quarzreaktor mit zwei voneinander unabhängigen Temperaturzonen angewendet. In diesem Fall wurde die erste Zone bei 250 °C (Trocknen) und die zweite Zone bei 600 °C (Zersetzung) betrieben. LaNiO₃-Perovskit wurde aus einer Lösung, die La(NO₃)₃ und Ni(NO₃)₂ mit einer Konzentration von jeweils 0,05 M enthielt, hergestellt. Die Lösung wird in den Reaktor als Spray mittels eines Ultraschall-Transduktors eingegeben. Das so erhaltene Aerosol wird durch eine Saugpumpe durch den Reaktor (in Luftatmosphäre) transportiert. Teilchen des synthetisierten Materials werden in einem Trichter mit einer porösen Fritte gesammelt, dann bei ca. 100 °C erhitzt, um dessen physikalische Blockierung zu vermeiden. Schließlich wird der Feststoff in einem Ofen bei ca. 150 °C getrocknet und in Luft bei einer Temperatur gleich oder oberhalb der Zersetzungstemperatur kalziniert.

Die Perovskitoxide LaBO₃ und La₂BO₄ (B = Co, Ni) wurden im Sol-Gel-Verfahren hergestellt (Pechini Verfahren [234, 252]). Zu einer gemischten wässrigen Lösung von Metallnitraten mit geeigneter Stöchiometrie, einer gegebenen Menge von Zitronensäure (Zitronensäure Metalle 2,5:1) wurde noch bei 90 °C Ethylenglykol in einem Verhältnis von 2:3 bezogen auf die Zitronensäure zugegeben. Die Temperatur wurde konstant gehalten, bis die Lösung sehr dicht wurde und sich ein transluzentes grünes Gel bildete. Das Gel wurde bei 300 °C polymerisiert. Das resultierende Polymer wurde in Luft bei 350 °C 4 h lang kalziniert und vor der Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen pelletiert. Der pelletierte Prekursor wurde noch bei gegebener Temperatur vor der katalytischen Verwendung reduziert.

In einem modifizierten Sol-Gel-Verfahren zur Synthese von perovskitischen Mischoxiden wurden in den Arbeiten von Goldwasser et al. [235, 238] und von Rivas et al. [247] die Zusammensetzungen La_{1-x}Ca_xRu_{1-x}Ni_xO₃ und LaNi_{1-x}Rh_xO₃ durch die Anwendung von Ethylenglykol hergestellt. Die Mischung aus Zitronensäure, Ethylenglykol und Prekursor wurde bei 57 °C kontinuierlich gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Der Verdampfungsprozess dauerte 2 Tage, bis sich ein viskoses Resin gebildet hatte. Das Resin wurde bei 150 °C für 24 h getrocknet und anschließend in Luft bei 700 °C 5 h lang kalziniert [238]. In der Arbeit von Rivas et al. [247] wurden die Proben von LaNiO₃ und LaNi_{0,95}Rh_{0,05}O₃ als perovskitische Mischoxide nach dem modifizierten Sol-Verfahren synthetisiert. Die stöchiometrischen Mengen von La-, Ni-Nitraten und Rhodium-Chloriden wurden zuerst in destilliertem Wasser gelöst und dann zu einer zweiten Lösung, die äquimolare Mengen an Zitronensäure und Ethylenglykol enthielt, zugegeben. Das überschüssige Wasser wurde langsam in einem Rotationsverdampfer entfernt, bis eine viskose Flüssigkeit entstanden. Anschließend wurde diese langsam in Luft mit einer Heizrate 1 °C/min von Raumtemperatur bis 750 °C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten und kalziniert. Diese Bedingungen sind entscheidend, um ein kristallines Material zu erhalten.

Der LaNiO_3 -Katalysator in der Arbeit von Batiot-Dupeyrat et al. [239] wurde durch die sogenannte "Selbstentzündungsmethode" ("auto-ignition method") hergestellt. Glycin wurde zu einer wässrigen Lösung von Nitraten von La und Ni in einem Verhältnis von 1 zu 1 zugegeben. Die resultierende Lösung wurde langsam verdampft, bis man ein glasartiges Material erhielt, und dann bei 250°C 1 h lang kalziniert. Während dieser Kalzinierung trat eine schnelle exotherme Reaktion auf, die zur Bildung eines pulverförmigen, noch kohlenstoffhaltigen Feststoffs führte. Durch eine 6-stündige Kalzinierung bei 700°C sollte nach den Autoren der verbleibende Kohlenstoff ganz eliminiert werden. LaNiO_3 und $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$ wurden durch gleichzeitige Fällung von Nickel und Lanthan-Ionen aus einer Lösung der Nitratsalze und Rhodium-Chloride mit K_2CO_3 als Fällungsmittel hergestellt. Die Salze von La, Rh und Ni wurden in destilliertem Wasser gelöst, um eine 1 M-Lösung zu erhalten. Beide Lösungen wurden unter kräftigem Rühren gemischt. Anschließend wurde eine stöchiometrische Menge (plus 10 % Überschuß) einer wässrigen Lösung von K_2CO_3 schnell zugegeben. Unter basischen Bedingungen ($\text{pH} > 9$), wurde das Wasser teilweise durch Erwärmen der Lösung auf $\approx 70^\circ\text{C}$ verdampft. Der Niederschlag wurde dann mit eisgekühltem destilliertem Wasser bis zum neutralen pH-Wert des Filtrats gewaschen, bei 100°C für 4 h lang getrocknet und bei 750°C 5 h lang kalziniert [247].

3. Experimentelles und analytische Methoden

In diesem Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlagen beschrieben, wobei zunächst näher auf den Versuchsaufbau von dem entwickelten miniaturisierten Plasmareaktor im Rahmen dieser Arbeit und anschließend auf die wesentliche Versuchsdurchführung eingegangen wird. Danach werden die Synthesemethode für die Herstellung von perovskitischen Katalysatoren und die bei der Charakterisierung der Katalysatoren verwendeten Techniken dargestellt, außerdem werden die Analysengeräte und die analytischen Methoden vorgestellt.

3.1. Versuchsaapparaturen und Durchführung der Versuche

3.1.1. Plasmareaktor

Es wurde ein Plasmareaktor zur Ermittlung der erforderlichen Betriebsparameter in dem miniaturisierten GlidArc® Plasmareaktor neu entwickelt und gebaut. Hierin wurden Messungen zur Charakterisierung des Plasmaverhaltens im Reaktor in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, vom Gasvolumenstrom ($2\text{--}10\text{ l/min}$) und der Energiezufuhr zum Plasma mit der Variation des Luftspalts im Inneren des Transformators, wo der Begrenzungsstrom oder sogenannten Kurzschluss-Strom eingestellt werden konnte, vorgenommen. Die Abbildung 3-1 zeigte den schematischen Aufbau zur Diagnostik des GlidArc® im miniaturisierten Plasmareaktor.

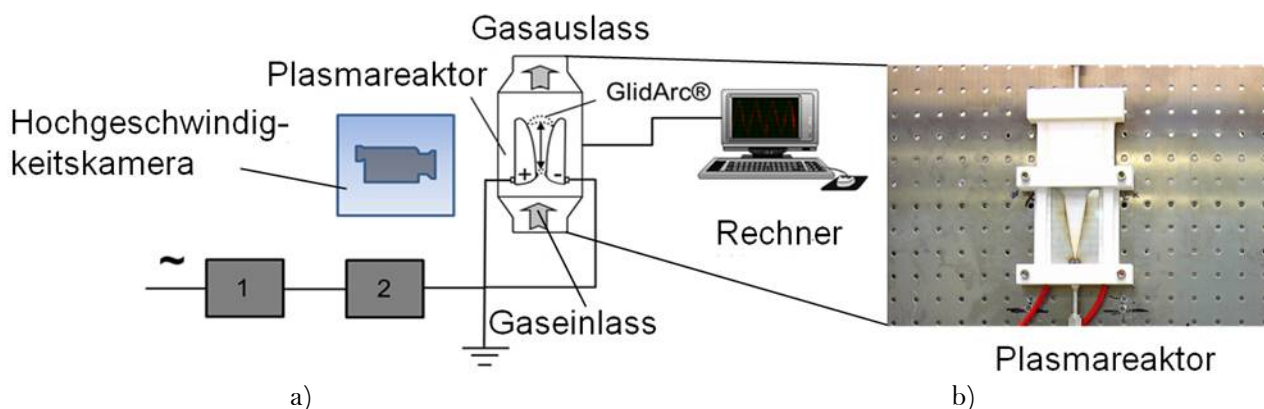


Abbildung 3-1: (a) Schema des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung der Bogenentladung im miniaturisierten GlidArc® Plasmareaktor (1) Stelltransformator, (2) Streufeldtransformator, (3) Plasmareaktor und (4) Rechner; (b) Foto des Plasmareaktors.

Die wichtigsten Komponenten bei dem Versuchsaufbau sind:

- (1) Ein Stelltransformator zur Regelung der Ausgangsleistung des Streufeldtransformators
- (2) Eine wichtige Hauptkomponente der Versuchsanlage ist ein Streufeldtrafo, der ca. 5 kV/50 Hz und einen Strom zwischen 80 mA und 124 mA liefert. Der Kurzschluss-Strom wird durch die Variation des Luftspalts im Inneren des Streufeldtransformators geregelt. Der transformierte Wechselstrom diente zur der Lichtbogenentladung. Eine schematische Darstellung des Streufeldtransformators ist zusammen mit dem Stellrad zur Stromregelung oder zur Anpassung des Ausgangsstromes im Anhang A. 1 zu finden.
- (3) Die andere wichtige Komponente in dem Aufbau ist der Plasmareaktor. Er besteht aus zwei-horn-förmigen Edelstahl-Elektroden zur Erzeugung des Plasmas im Reaktor. Für den späteren Einsatz bei der Plasmareformierung wurden die Elektroden aus Wolfram angefertigt und in den Plasmareformer eingebaut. Eine CAD-Zeichnung mit allen Dimensionen der Elektroden findet sich im Anhang A. 2. Der Reaktor besteht aus einer keramischen Platte aus Duratec750 und die zwei Hornelektroden sind durch eine Scheibe der Industriekeramik Macor fixiert. Der Elektrodenabstand ändert sich über den ersten 7 cm linear. Über einem weiteren cm steigt der Abstand durch Abrundung an. Die gesamte Länge der Elektroden beträgt 8 cm und der minimale Abstand zwischen den Elektroden ist fest und auf etwa 1 mm begrenzt. Eine CAD-Zeichnung und eine Draufsicht des gesamten Plasmareaktors finden sich im Anhang A. 3 a) und 3 b). Die Lichtbogenentladung (GlidArc®) wurde zwischen den beiden beieinander liegenden Elektroden generiert. Die Bewegung des Lichtbogens wurde durch die divergierende V-Elektrodenform initiiert. Das Gas wurde an den Elektroden beim kleinsten Abstand von 1 mm an der Spitze eingeleitet und eine Hochspannung an die Elektroden angelegt. Dabei wird die Lichtbogenentladung an den Elektroden gezündet. Mit dem Gasfluss bewegt sich der Bogen in Richtung der Gasströmung aufwärts, wobei der Elektrodenabstand steigt und der Bogen gedehnt wird und schließlich verlöscht. Mit der Zeit werden immer neue Lichtbögen an der Spitze der Elektroden gezündet, die wieder nach oben wandern und dann wieder verlöschen. So verläuft regelmäßig ein typischer Zyklus: die Zündung-Dehnung-Auslöschung des Lichtbogens im Reaktionsraum. Für diese experimentelle Arbeit wurde Luft als Gas mit einem Feedvolumenstrom von 2 bis 10 l/min eingeleitet. Der Luftmassenstrom wurde durch einen thermischen Massendurchflussregler (MFC) von Bronkhorst geregelt. Die Entladung im Reaktionsraum wurde mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet. Durch den Gasstrom bewegte sich der erzeugte Lichtbogen bis zum Ende der Elektroden, so dass die maximale Lichtbogenlänge erreicht wurde.
- (4) Zur Aufzeichnung der Messungen wurde ein speziell gefertigtes Interface in Labview verwendet, um die elektrischen Eigenschaften des Plasmas während ihrer Entwicklung aufzunehmen. So konnte mit Hilfe dieser Software die Strom/Spannung und die gemessene Leistung an den Elektroden aufgezeichnet und ausgewertet werden. Dabei wurde noch der Einfluss der Variation der Breite des Luftspaltes zur Strombegrenzung im Inneren des Transformators auf das Plasmaverhalten untersucht.
- (5) Die Bewegung des Plasmas im Reaktionsraum wurde kontinuierlich mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Modell: BASLER A504kc) bei einer Aufnahmerate von 500 Frames pro Sekunde aufgezeichnet. So wurden die Position des bewegten Plasmas im Reaktor und die Lichtbogenlänge als Funktion der Zeit beobachtet. Mit diesen Daten wurde die Geschwindigkeit des Lichtbogens bestimmt. Die erzielten Ergebnisse nach der Plasmacharakterisierung (bzw. Bogenentladung in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom und die Energiezufuhr zum Plasma) sind im Kapitel 4 im Abschnitt 4.2 diskutiert und zusammengefasst.

3.1.2. Plasmareformer

Abbildung 3-2 zeigt den experimentellen Aufbau zur Untersuchung der Plasmareformierung von unterschiedlichen Brennstoffen (Methan, Propan und n-Undecan). Diese Anlage wurde zur Untersuchung des Verhaltens des Plasmas und zur Durchführung einer Parameterstudie unter Variation des Feedvolumenstromes, der Feedzusammensetzung (*O/C*-Verhältnis) und der Energiezufuhr zum Plasma eingesetzt. Der Versuchsaufbau besteht aus einem miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer, einer Feedleitung zur Zufuhr der Brennstoffe und der Luft und schließlich einem Mess- und Analysesystem (*FT-IR* und Mikro-*GC*). Die entsprechenden Anlagenfließbilder sind im Anhang A. 4 a) und A. 4 b) zu finden. Alle CAD-Zeichnungen des Plasmareformers finden sich im Anhang A. 5 (a-c). Der elektrische Lichtbogen im

Plasmareformer wurde mit Hilfe eines Streufeldtransformators (5 kV, zwischen 80 mA und 124 mA) erzeugt. Die Elektroden sind nicht gekühlt und die elektrische Energie wurde ganz auf den Gasstrom übertragen. Der Plasmareformer ist von außen nicht beheizt und thermisch nicht isoliert. Die Gasleitungen vor und nach dem Reaktor wurden auf die erforderliche Temperatur für die *FT-IR* Analyse (195 °C) beheizt. Die Temperatur und der Druck wurden an zwei Messstellen vor und nach dem Reaktor gemessen und mittels einer Datenerfassung aufgezeichnet. Die Thermoelemente wurden in ca. 20 cm Abstand auf beiden Seiten des Reaktors in der Rohrleitung angebracht. Es gab keine Temperaturmessstelle im Bereich des Plasmas im Reaktor. Die Gaszufuhr der Brennstoffe (Methan, Propan und n-Undecan) und der Luft ($O_2/N_2 = 21/79$) wurden durch kalibrierte thermische Massendurchflussregler für Gase und Flüssigkeit (Anhang A. 6) von Bronkhorst (*MFCs*) dosiert. Die Brennstoffe (Methan, Propan) und Luft wurden direkt vor dem Reaktor gemischt und in einem elektrischen Gasheizer auf 195 °C vorgewärmt. Das Verfahrensfließbild für Methan und Propan ist im Anhang A.4 a) zu finden.

Das n-Undecan wurde zunächst in einem Verdampfer von der Firma HovaPOR (Modell LF-1500; Anhang A. 4 c)) in den gasförmigen Zustand überführt. Als Sicherheitsmaßnahme und unter Beachtung der Explosionsgrenzen von n-Undecan (untere Explosionsgrenze 0,6 Vol.% und obere Explosionsgrenze 6,5 Vol.%) wurden die Permanentgase O_2 und N_2 getrennt dosiert. Der Stickstoff wurde zusammen mit dem n-Undecan direkt in den Verdampfer geleitet und der Sauerstoff mittels eines weiteren Massendurchflussreglers zudosiert. Der auf 200 °C aufgeheizte Sauerstoff wurde mit dem Stickstoff und dem n-Undecan vor dem Plasmareformer gemischt. In diesem Fall wurde noch ein Bypass aufgebaut, mit dessen Hilfe die Feedzusammensetzung von n-Undecan und Luft ($O_2/N_2 = 21/79$) überprüft und geregelt werden konnte. Weil das n-Undecan bereits bei 195 °C auskondensiert, wurden die Leitungen auf 219 °C geheizt. Da kurz nach dem Plasmareformer zusätzlich vorgeheizter Stickstoff zur Verdünnung zudosiert wurde, betrug die Konzentration des n-Undecan in dem verdünnten Feedstrom ungefähr (0,3 Vol.%), so dass eine im *FT-IR* Messgerät vorliegende Methode zur Detektion von n-Dodecan, die bis zu einer max. Konzentration von n-Dodecan von 0,5 Vol.% eingesetzt werden kann, verwendet werden konnte. Im Falle von Methan und Propan wurde die Feedzusammensetzung ohne Bypass zur Überprüfung durch den lichtbogenfreien Reaktor geleitet. Das Verfahrensfließbild für n-Undecan ist im Anhang A. 4 b) zu sehen. Nach der Sicherstellung der korrekten Feedzusammensetzung wurde der Feedvolumenstrom in den Plasmareformer geleitet und anschließend das Plasma zwischen den beiden Elektroden gezündet. Die Produkte der Plasmareformierung wurden mit einer Kombination von *FT-IR* zur Bestimmung von Acetylen (C_2H_2), Formaldehyd (CH_2O), Stickstoffoxiden mit der Sammelbezeichnung NO_x (NO , N_2O und NO_2) und Isocyansäure ($CHNO$) und Mikro-GC für Wasserstoff, Kohlenmonoxide, Kohlendioxide, Wasser, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und die leichten Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Ethan und Propan/Propen analysiert. In diesem Fall wurde die Konfiguration der GC-Module nach Methode 1 für die Reformierung von Methan und Propan beziehungsweise die Methode 3 für n-Undecan (siehe Anhang A. 7 und Anhang A. 8) verwendet. Die verwendete *FT-IR* Kalibrierungsbereiche der einzelnen Komponenten bei der Plasmareformierung von n-Undecan sind im Anhang A. 9 zu sehen. Die Produktgase wurden dann in die Abgasleitung geleitet.

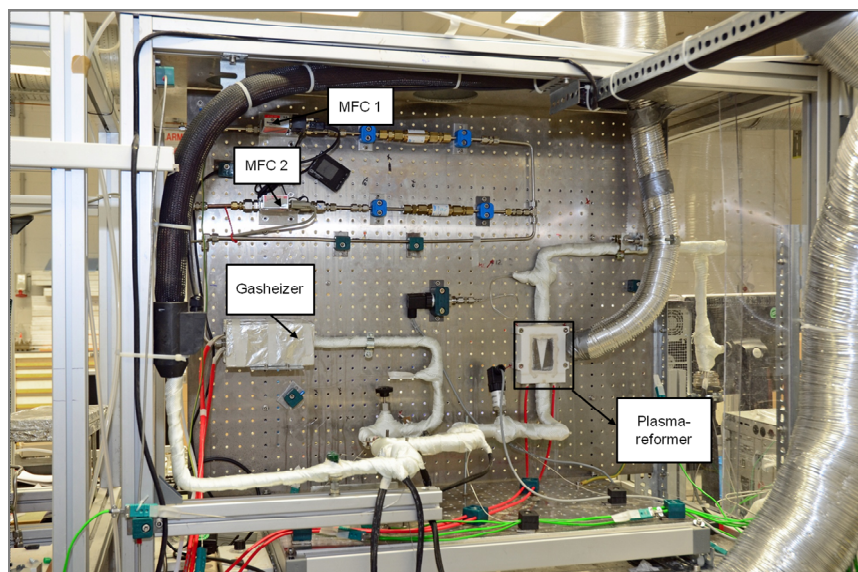


Abbildung 3-2: Versuchsanlage zur Untersuchung des Plasmareformers.

Die Erzeugung von Synthesegas aus den untersuchten Brennstoffen wurde bei unterschiedlichen Feedvolumenströmen (2-10 l/min) und unterschiedlichen Feedzusammensetzungen ($O/C = 1-2$) durchgeführt. Zuerst wurde der Einfluss der angelegten Spannung ($U_g = 2,8-4,6$ kV) an den Elektroden im Plasmareformer bei dem Feedvolumenstrom von 2 l/min untersucht. Anschließend wurde die Plasmareformierung bei einer konstanten Spannung für die Feedvolumenströme von 4 bis 10 l/min bei einer Spannung von $U_g = 4,6$ kV fortgesetzt. Das Hauptziel war es bei dieser Untersuchung zunächst die Qualität des erzeugten Produktgases, insbesondere hinsichtlich der entstehenden leichten Kohlenwasserstoffe (Ethan, Ethen, Acetylen, Propan/Propen) zu bestimmen und die optimalen Betriebsparameter für den Plasmareformer hinsichtlich auf eine hohe Selektivität zum Synthesegas (H_2+CO) zu ermitteln.

3.1.3. Versuchsaufbau zur Herstellung von perovskitischen Katalysatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle untersuchten Katalysatoren (dotierte und nicht dotierte) nach der Pechini-Methode hergestellt [253-258]. Die Reaktionsroute basiert auf der Polymerisation von Zitronensäure und Ethylenglykol, die erfolgreich bei der Präparation der Katalysatoren in dem Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C zur Bildung der reinen perovskitischen Phase ohne Kontamination verwendet wurde. Die schematische Darstellung der Herstellung der Katalysatoren ist der Abbildung 3-3 zu entnehmen.

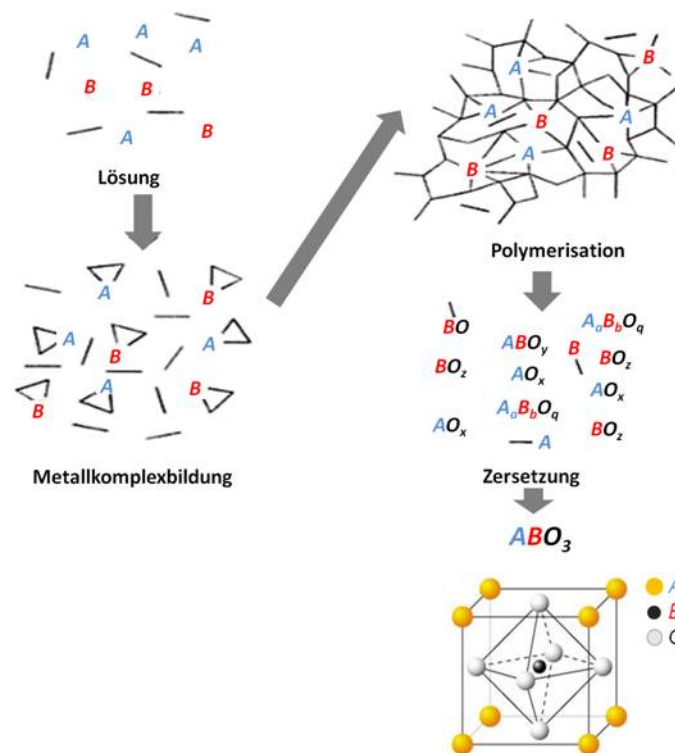


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Pechini-Methode für die Herstellung der Katalysatoren.

Zuerst wurde die Zitronensäure in destilliertem Wasser in einem Einhalskolben (200 mL) gelöst und parallel zu dieser Suspension wurden entsprechend die Metallvorläufersubstanzen in Form von Oxiden, Nitraten oder Carbonaten in einem molaren Verhältnis der Metallionen, das für die perovskitischen Mischoxide erforderlich ist zugegeben. Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien findet sich dazu in Anhang A. 10. Die Ausgangslösung wurde auf 60 °C aufgeheizt und 2h lang auf der Heizplatte im Wasserbad gerührt. Innerhalb dieser 2 h bildete sich ein Metallkomplex zwischen den La- und den Metallionen. Dann erfolgte die Zugabe von Ethylenglykol. Die Lösung wurde dann auf 90 °C aufgeheizt und anschließend 7 h lang gerührt. Bei diesem Syntheseschritt fand die Polykondensation nach der Reaktion von Ethylenglykol und Zitronensäure statt und es ging ein Teil des Wassers durch die erhöhte Temperatur der Suspension verloren. Durch die

Polykondensation bildete sich eine viskose transparente Lösung. Dies führt zur Bildung eines Harzes. Bei der anschließenden Temperaturbehandlung werden ab 300 °C die Polymerverbindungen in dem Harz zerstört [251]. In einem nächsten Schritt zersetzen sich die daraus gebildeten organischen Verbindungen ab 450 °C im Ofen. Diese Temperaturbehandlung wurde für die Dauer von 3 h durchgeführt. Es bildete sich dadurch der sogenannte Prekursor, der in einer zweiten Temperaturbehandlung (Kalzinierung/Ofenprogramm im Anhang A. 11) im Bereich von 600 °C bis 900 °C in die perovskitische Phase überführt wurde. Weiterhin wurden die hergestellten Proben nach einer Kalzinierung bei 900 °C charakterisiert. Die Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Aktivität für die autotherme Reformierung von Methan getestet. Dabei wurde die Konfiguration der GC-Module zur Produktgasanalyse entsprechend der Methode 1 und Methode 2 verwendet (siehe Anhang A. 8). Der Versuchsaufbau zur Synthese der perovskitischen Katalysatoren ist in der Abbildung 3-4 dargestellt.



Abbildung 3-4: Apparatur zur Synthese perovskitischer Katalysatoren.

3.1.4. Katalytischer Reaktor

Die Durchführung der Messungen erfolgte im Hinblick auf die katalytische Aktivität der Perovskite an einer im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Versuchsanlage. Die Abbildung 3-5 zeigt ein Foto der Versuchsanlage zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der perovskitischen Katalysatoren anhand der autothermen Reformierung von Methan. Das vereinfachte Verfahrensfließbild und die dazu gehörigen Massendurchflussregler für Gase und Flüssigkeit sind im Anhang A. 12 und Anhang A. 13 zu sehen. Der wichtigste Teil dieses Versuchsaufbaus sind die Mikroreaktoren, sandwichartig aufgebaute extern beheizte Edelstahlplättchen. Diese Mikroreaktoren wurden mit dem Katalysator beschichtet und anschließend mittels Laserschweißen abgedichtet. Für jeden der untersuchten Katalysatoren wurde eigens ein Versuchsreaktor hergestellt, weil die mittels der Washcoating-Methode beschichteten Katalysatoren nachträglich nicht mehr entfernt werden können und die Reaktoren verschweißt wurden. Diese Mikroreaktoren wurden am IMM entwickelt. Ihre Dimensionen und eine CAD-Zeichnung finden sich im Anhang A. 14 a) und b). Für die Katalysatorbeschichtung wurde zunächst Poly-Vinyl-Alkohol (PVA) als Binder in destilliertem Wasser angesetzt. Nach dem Lösen des PVAs bei 65 °C und einer guten Durchmischung wurde der Katalysator ($m_{cat} = 0,05$ g) zugegeben und nach Ausbildung einer stabilen Suspension wurde nach einigen Tagen der Washcoat in die Mikrokanäle eingebracht [259]. Die Edelstahlplättchen wurden zuerst gründlich in Isopropanol im Ultraschallbad für 20 min gereinigt und dann im Ofen für 1 oder 2 Stunden bei 800 °C in der Luft kalziniert. Die mikrostrukturierten Edelstahlplättchen wurden dann mit der Suspension im Überschuss gefüllt, wobei der überstehende Anteil des Katalysators entfernt wurde. Anschließend wurden die Mikroreaktoren für eine Stunde bei Raumtemperatur getrocknet und dann bei 600 °C im Ofen kalziniert. Nach der Kalzinierung fand eine Auswaage der beschichteten Katalysatorplättchen statt. Durch die hier durchgeführte mehrmalige Beschichtung lag die gesamte Masse des beschichteten Katalysators pro Reaktor höchstens bei $m_{cat} = 13$ mg. Mit Hilfe dieser Methode konnte das synthetisierte Katalysatorpulver in den

Mikrokanälen aufgetragen werden. In der Versuchsanlage wurde das Wasser für die Reformierung ebenso wie die Permanentgase (Methan und Luft- $O_2/N_2 = 20/80$) mittels thermischer Massendurchflussregler dosiert und in einem Verdampfer bei 120 °C in die Gasphase überführt, während die Permanentgase in einem Gasheizer auf 200 °C vorgeheizt wurden. Zur Prozessbeobachtung wurden die Temperaturen direkt in den Reaktor (Eingang-Mitte-Ausgang) gemessen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus der Reaktoren findet sich im Anhang A. 15. Die Druckmessstellen befanden sich in der Rohrleitung. Die Messwerte wurden von einer Datenerfassung aufgezeichnet. Die Feedzusammensetzung ($O/C = 0,15$ und $0,8$ als auch $S/C = 0,6, 1$ und $2,5$) wurde im Bypass überprüft. Die Versuche wurden bei Reaktionstemperaturen zwischen 800 °C und 900 °C und einem Feedvolumenstrom von 25–50 ml/min durchgeführt. Die Bestimmung der Produktzusammensetzung erfolgte mittels on-line Gaschromatographie (Mikro-GC, Typ: CP-4900 mit vier Kanälen der Firma Varian Deutschland GmbH). Kurz vor dem Mikro-GC wurde zusätzlich vorgeheizter Stickstoff zur Verdünnung eingespeist, um die Konzentration des Wassers im Produkt im Bereich von 7-10 Vol.% zu halten, so dass eine Kondensation im Injektorsystem des Mikro-GCs vermieden werden konnte. Das Funktionsprinzip des Mikro-GC ist im Unterkapitel 3.2.5 detailliert erläutert und die erzielten Ergebnisse sind im Kapitel 4 Abschnitt 4.5 diskutiert und zusammengefasst.

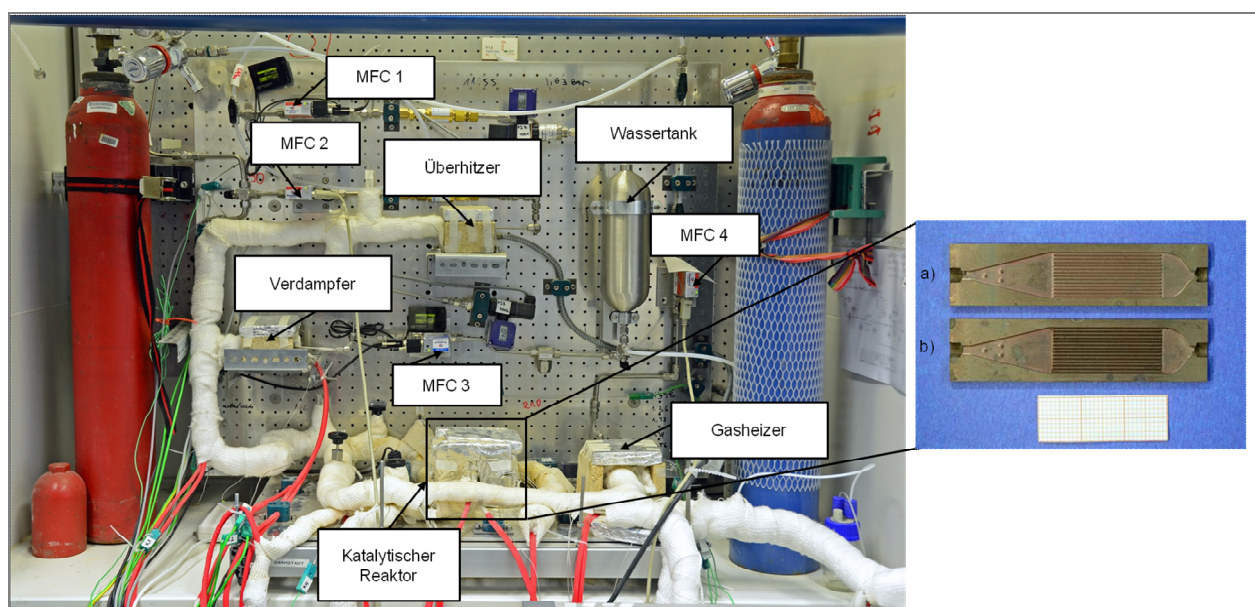


Abbildung 3-5: (links): Versuchsanlage zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften von perovskitischen Katalysatoren in mikrostrukturierten Reaktoren; (rechts): eine der beiden Platten des sandwichartig konzipierten Versuchsreaktors (a) ohne Katalysatorbeschichtung und (b) mit Katalysatorbeschichtung.

3.2. Analysengeräte und analytische Methoden

Im folgenden Unterkapitel werden die verwendeten Analysengeräte welche für die Katalysator-Charakterisierung eingesetzt wurden (Katalysatormorphologie und Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, spezifische Oberfläche, Kristallstruktur, Reduktions- und Oxidationseigenschaften) und die verwendeten analytischen Methoden zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Produktgemisch mittels on-line Mikro-Gaschromatographie (Mikro-GC) und on-line Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (*FT-IR*) vorgestellt und kurz beschrieben.

3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Spektrometer

Weiterhin wurde die Oberflächenstruktur der Proben (Katalysatormorphologie) mittels eines Rasterelektronenmikroskops (*REM*) zusammen mit der chemischen Zusammensetzung (*EDX*) analysiert und charakterisiert. Das *EDX*-System ist Modell Oxford INCA II mit einer Auflösung von 0,5 %, einem Si-Li-Detektor und einer Energieauflösung von 137 eV bezogen auf MnK_{α} -Linie. Bei der *REM*-Methode wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt und diese

Abbildung wird gerastert. Dadurch bildet sich die Topographie des Festkörpers [260]. Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit dem untersuchten Objekt werden Abbildungen der Oberflächen aufgenommen und mit einer hohen Schärfentiefe bis 40.000-facher Vergrößerung abgebildet werden. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei ca. 1.000.000:1. Die Bilddarstellung mit dem *REM* liefert einen räumlichen Eindruck der Oberflächentopografie. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur ist in der Abbildung 3-6 zu sehen und mehr Details zu den technischen Daten sind unter Anhang A. 16 zu finden.

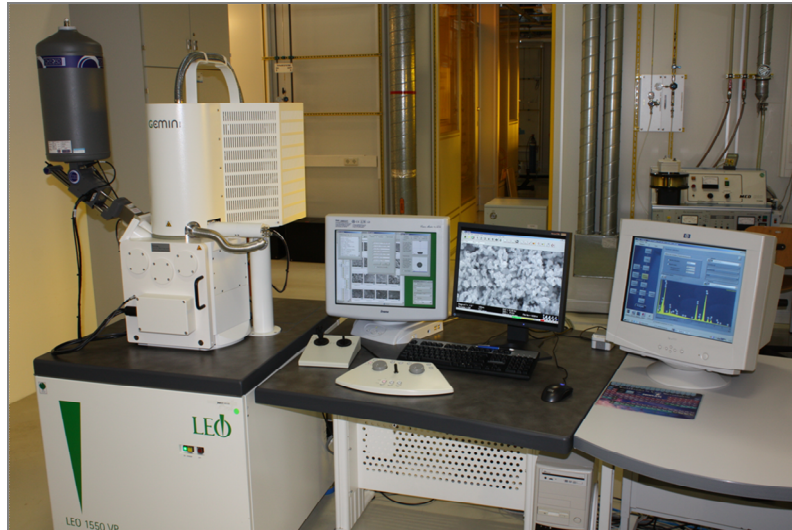


Abbildung 3-6: *REM/EDX*-Versuchsapparatur zur Oberflächencharakterisierung des IMM (Firma-Zeiss, Modell LEO 1550 VP).

Mit Hilfe der *REM*-Apparatur kann der Elektronenstrahl des *REM* benutzt werden. Dabei wird die Probe durch die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung, durch die Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen des Strahls und den Elektronenhüllen der Probenatome zur Emission angeregt. Das führt zu einer Tiefenionisation der Atome. Nach dem Moseley'schen Gesetz ist die Energie der erzeugten Röntgenstrahlung für jedes Element spezifisch und hängt mit der Ordnungszahl des Elements zusammen. So kann anhand der kennzeichnenden Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. In dieser Weise kann eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse (*EDX*) zum Nachweis von kleinsten Mengen der Elemente durchgeführt werden.

Die Energie der erzeugten und spezifischen Röntgenstrahlung mit der Kernladungszahl Z beträgt in diesem Fall, wobei n und m die Hauptquantenzahl des jeweiligen Energieniveaus sind:

$$\Delta E = 13,6eV \cdot (Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3-1)$$

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird dann von einem Detektor (Si-Li) erfasst und in elektrische Ladung umgewandelt und diese Ladung verhält sich proportional zu der Energie der Röntgenstrahlung. Der Detektor und ein Vorverstärker (Feldeffekttransistor), die dafür sorgen ein möglichst geringes Rauschsignal zu erhalten, werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Schließlich wird die Ladung im Feldeffekttransistor im Nachhinein in Spannung umgewandelt. Das Ausgangssignal ist stufenförmig. Durch einen Impulsprozessor werden aus dem Signal Spannungsimpulse erzeugt. Danach wird mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers (*AD*-Wandler) jedem Impuls je nach Höhe ein digitaler Wert zugeordnet und in einen Kanal eines entsprechenden Vielkanal-Analysators sortiert. Am Ende stellt die Zahl der Impulse pro Kanal das Röntgenspektrum der jeweiligen Proben dar [261]. Die gemessene Intensität einer Spektrallinie ist proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Elements, so wird eine quantitative Analyse der untersuchten Probe ermöglicht.

In dem Fall, in dem mehrere Elemente in der Probe vorhanden sind, ist die Konzentration eines Elements nicht mehr proportional zur Intensität der Spektrallinie, sondern es muss eine Z -Korrektur (Z : Ordnungszahl) durchgeführt werden, weil die Rückstreuung der Elektronen von der Ordnungszahl abhängig ist. Nachfolgend

muss noch eine weitere Absorptionskorrektur (*A*-Korrektur, *A*: Absorption) durchgeführt werden. Dabei werden in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl der Probe noch die emittierten Röntgenstrahlen wieder absorbiert. Die letzte Korrektur (*F*-Korrektur, *F*: Fluoreszenz) befasst sich mit der kontinuierlichen und charakteristischen Fluoreszenzstrahlung, die schließlich noch angeregt wird. Alle diese Korrekturen werden von einem Computerprogramm am Gerät durchgeführt und auf dem Monitor wird mit Hilfe des Mikroskops die Zahl der Impulse pro Kanal das Röntgenspektrum dargestellt [262]. Anhand von den Röntgenspektren kann auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Dabei sieht man die prozentualen Anteile der Elemente dann auf dem jeweiligen Spektrum, so dass die Elementverteilung in der Probe im Einzelnen bestimmt werden kann.

3.2.2. Spezifische Oberflächenbestimmung (*BET*) durch Stickstoffadsorption

Als Standardmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen wurde Stickstoffadsorption verwendet. Die Messungen erfolgten an einer Porotec Apparatur des IMM (siehe Abbildung 3-7), wobei zuerst die feuchte Katalysatorprobe eingewogen und die Apparatur evakuiert wurde. Danach wurde die Probe in eine Heizrate von 50 °C/3 min auf 100 °C/300 min aktiviert. Die ausgeheizte und auf Raumtemperatur abgekühlte Probe wird dann für die Messung vorbereitet. Bevor die Messung gestartet wird, wird die Probe im Vakuum min. 30 min im flüssigen Stickstoff gekühlt und während der Abkühlung werden die Messparameter eingestellt und danach wird die Probe gemessen. Die ausgewählten Messdaten sind im Anhang A. 17 angezeigt.



Abbildung 3-7: Apparatur zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffadsorption des IMM (Firma-Porotec, Modell Sorptomatic 1900).

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte mit der *BET*-Methode (nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER) basierend auf *ISO* 9277:2010 und den *IUPAC* Empfehlungen von 1984 mit volumetrisch statischer Isothermen Messung im Prüfbereich von 0,1 m²/g bis 1.400 m²/g [263, 264] und im Bereich von $p/p_0 = 0,03$ bis max. 0,5. Mit Hilfe der linearisierten *BET*-Gleichung wird aus der adsorbierten Gasmenge die Menge an Adsorbat berechnet, die auf der Oberfläche eine Monoschicht, ausbildet woraus die Adsorptionskonstante *C* der Gleichung bestimmt wird. Die Anzahl der Mole in der Monoschicht V_{Mono} multipliziert mit der Avogadro-Konstante ($N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und dem Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls an der Oberfläche (Stickstoff: $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$) ergibt die *BET*-Oberfläche. Die Ableitung der *BET*-Adsorptionsisotherme ergibt folgenden Ausdruck:

$$V = \frac{V_{Mono} \cdot C \cdot p}{p_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)}, C \approx \frac{(q_1 - q_2)}{RT} \quad (3-2)$$

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_{Mono} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{Mono} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3-3)$$

So ergibt sich die linearisierte *BET*-Isotherme. Durch die Steigung bestimmt man die spezifische Oberfläche der Katalysatorprobe (siehe Abbildung 3-8).

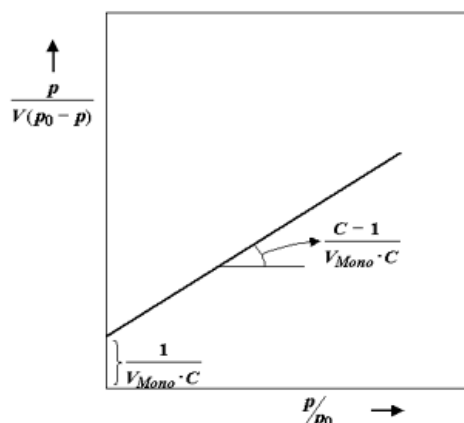


Abbildung 3-8: Linearisierte *BET*-Isotherme.

3.2.3. Pulverdiffraktometrie von röntgenographischen Untersuchungen zur Kristallbestimmung

Die röntgenographischen Untersuchungen von Katalysatoren wurden am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt (TU) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albert durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf ebenem Probenträger in Transmissionsgeometrie Ge [111]-Monochromator an einem Diffraktometer von der Firma StoeCie (Modell StadiP). Dabei wurden Cu-K α 1-Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und ein Dectris Mythen 1K Detektor verwendet. Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem 2θ -Bereich von 6° bis 91° bei einer Auflösung von $0,01^\circ$ angefertigt. Dabei wurde die Intensität der gemessenen Probe aufgenommen und in Röntgenbeugungsdiagrammen dargestellt. Die gemessenen Pulverdiagramme zusammen mit den Reflexen wurden danach mit Hilfe der Literaturlatenbank *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) aus tausenden bekannten Verbindungen identifiziert und verglichen. In Abbildung 3-9 ist der Aufbau des verwendeten Pulverdiffraktometers von TU Darmstadt bei dieser Arbeit zusammen mit dem Detektor dargestellt. Die ausgewählten Proben für die Katalysatortests wurden 9,5 h lang entsprechend der Dauer zur Bestimmung der Kristallphasen vermessen. Eine kurze typische Übersichtsmessung zum Identifizieren der Kristallstruktur dauerte etwa 40 min und die daraus resultierenden Pulverdiagramme für die dotierten Katalysatoren mit Ru und Rh sind jeweils im Anhang A. 18 bis Anhang A. 21 zu finden.



Abbildung 3-9: Pulverdiffraktometer mit Dectris MYTHEN 1K Detektor (Firma-StoeCie, Modell StadiP, Cu-K α 1-Strahlung, <http://www.stoe.com>; <https://www.dectris.com>).

3.2.4. Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (*TPR/TPO*)

Die Technik der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation (*TPR/TPO*) wird bei der chemischen Charakterisierung von Feststoffen genutzt. Diese ermöglicht die Reduktion des Katalysatorpulvers durch einen Wasserstoffstrom mit gleichzeitiger Temperatursteigerung. Dabei wird der auftretende Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von Temperatur aufgezeichnet. Solche Reduktionsspektren enthalten ein oder mehrere Peaks mit einem Maximum bei einer bestimmten Temperatur. Das Maximum zeigt jeweils einen gewissen Reduktionsprozess, der einer einzigen Komponente des Feststoffes zugeordnet werden kann, wobei die Position der Maxima im Verbrauch durch die chemische Natur der vorliegenden Komponente sehr explizit ist. Zur Verfügung stand eine Apparatur von der Firma ThermoScientific (Modell *TPD/R/O* 1100, siehe Abbildung 3-10). Die Messungen wurden am Institut für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Claus an der TU Darmstadt durchgeführt. Die Katalysatorprobe (ca. 30 mg) wurde in den Reaktor eingewogen und mit Glaswolle fixiert. Schließlich wurde die Probe im Wasserstoffstrom (H_2 5,1% in Argon; 50 ml/min) von 30 °C Starttemperatur mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 900 °C aufgeheizt und für eine Stunde bei dieser Temperatur reduziert. Anschließend wurde die Probe nach der *TPR* von 900 °C auf 30 °C mit derselben Heizrate abgekühlt und nachfolgend wurde die Probe bei 30 °C mit Heliumgasstrom (50 ml/min) für 1h gespült. Die temperaturprogrammierte Oxidation erfolgte ebenso bis zu einer Maximaltemperatur von 900 °C im Sauerstoffgasstrom (O_2 4,91% in Helium; 50 ml/min) mit einer Heizrate von 10 °C/min.



Abbildung 3-10: Foto der *TPR/TPO*-Versuchsanlage zur chemischen Charakterisierung von Feststoffen (Firma-Thermo Scientific, Modell *TPDRO* 1100).

3.2.5. Mikro-Gaschromatographiesystem (Mikro-GC)

Abbildung 3-11 zeigt ein Foto des in dieser Arbeit verwendeten Mikro-Gaschromatographen.



Abbildung 3-11: Foto des Mikro-Gaschromatograph des IMM (Firma-Varian Inc.'s, Modell *CP-4900*).

Mit der Gaschromatographie trennt man gasförmige Gemische auf. Eine schematische Abbildung des chromatographischen Trennverfahrens ist in der Abbildung 3-12 wiedergegeben. Der hier verwendete vierkanalige Gaschromatograph besteht im Wesentlichen aus jeweils vier Komponenten: Gasregler, Injektor, Kapillartrennsäule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Detektion der getrennten Substanzen, deren Signale sich überlagern können. Diese Komponenten sind im Gerät in jedem der vier Kanäle separat eingebaut.

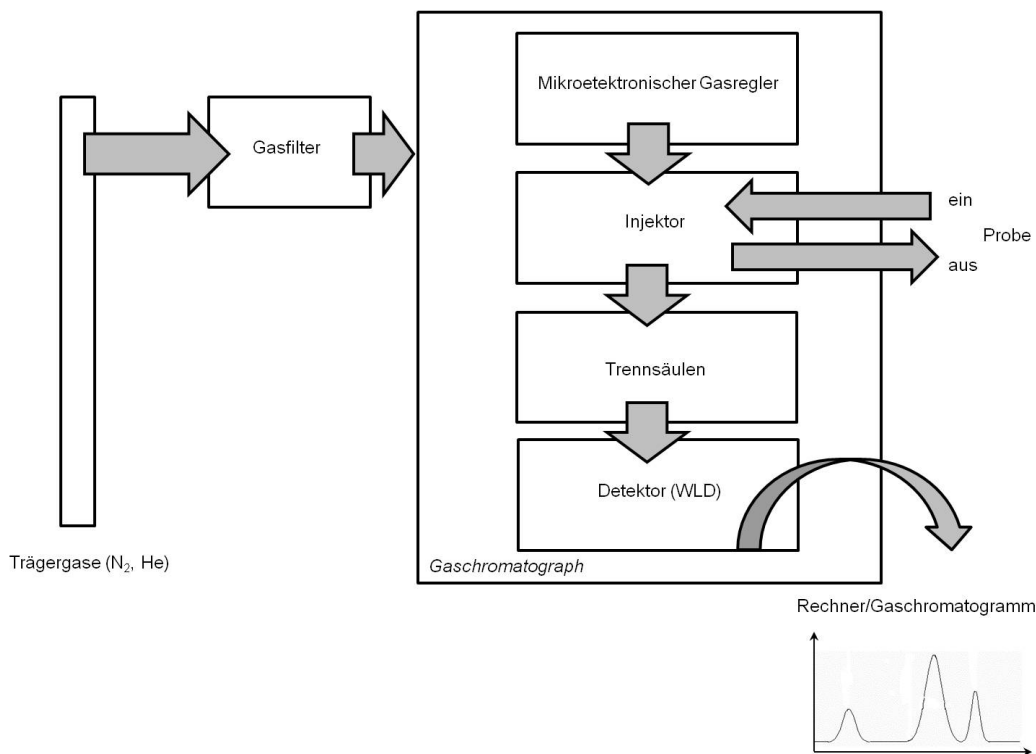


Abbildung 3-12: Schematischer Aufbau des chromatographischen Trennverfahrens (Gaschromatographie).

In der Gaschromatographie erfolgt die Trennung in einer Trennstrecke, die eine stationäre Phase enthält und von einer anderen mobilen Phase durchströmt wird. Eine chromatographische Phase kann daher ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Durch eine sinnvolle Kombination solcher Phasen ergibt sich das chromatographische Trennsystem. Man arbeitet mit gasförmigen mobilen Phasen (Trärgase). Für unsere Anwendung wurden als Trärgase Stickstoff (N₂) und Helium (He) benutzt und die untersuchten Substanzen lagen gasförmig vor. Ursache der chromatographischen Trennung ist die Retention. Die Probenmoleküle werden von und mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase durch die Trennstrecke transportiert. Zeitweise werden sie aber auch von der stationären Phase festgehalten und sind dadurch dem Transport entzogen. Infolgedessen wird die Trennstrecke langsamer zurückgelegt als von der mobilen Phase. Diese Verzögerung wird als chromatographische Retention bezeichnet [265]. Als Peak wird das Konzentrationsprofil eines Stoffes bezeichnet, wie es beim Verlassen der Säule registriert wird. Infolge verschiedener Diffusionsvorgänge zeigt ein Peak die Form einer Gauß-Kurve [265] und wird in den Gaschromatogrammen abgebildet.

Da die Injektion pneumatisch betrieben wird, gibt es eine Obergrenze für den Vordruck der Probe von 550 mbar \pm 10 % (80 psi \pm 10 %) nach der Spezifikation von der Firma-Varian (CP-4900 Mikro-GC) [266]. Mit Hilfe des mikroelektronischen Gasreglers wird ein konstanter oder programmierter Druck gesteuert, der für das Ventil des Injektors, die Säule und der Detektor eingestellt wird. Der Arbeitsdruckbereich des Mikro-GC liegt zwischen 1,05 und 1,35 bar. Dieser Vordruck stellt einen kontinuierlichen Fluss des Trärgases (etwa 0,2-4,0 ml/min) sicher. In diesem Fall hat der Injektor eine eingebaute 10 μ l-Probeschleife, die mit der gasförmigen Probe gefüllt wird. Der Vordruck der Probe sollte zwischen 1,0-1,1 bar liegen. Durch eine Vakuumpumpe und den Befehl START im Programm des Geräts wird zuerst die Gasprobe durch die Schleife in den Gasstrom mittels des Injektors gezogen und injiziert. Die typische Injektionsdauer beträgt 40 Millisekunden (ms), was einem durchschnittlichen Injektionsvolumen von 200 nL entspricht [266]. Nach der Injektion der Probe findet in den unterschiedlich eingesetzten Säulen die Trennung der Gaskomponenten statt. Die Spezifikation der Trennsäulen in der vorliegenden Arbeit ist im Anhang A. 7 zu finden.

Man unterscheidet immer zwischen den gepackten- und Kapillarsäulen. Bei Kapillarsäulen haftet die stationäre Phase als dünner Film an der Wand der Kapillare. Kapillarsäulen weisen im Gegensatz zu gepackten Säulen daher einen offenen Längskanal auf. Im Fall der Gas-Flüssig-Chromatographie verteilt sich ein Stoff zwischen der flüssigen stationären Phase und der mobilen Gasphase. Dieser Vorgang wird durch einen Verteilungskoeffizienten beschrieben, der angibt, um wie viel größer die Konzentration eines Stoffes in der Lösung der stationären Phase ist, als in der Gasphase [265]. Das Mikro-GC ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (*WLD*) ausgestattet. Dieser Detektor reagiert auf die Differenz in der thermischen Leitfähigkeit zwischen dem Trägergas und der zu detektierenden Probe. Aufgrund des Baus des Detektors beruht die Analyse auf den Unterschieden zwischen der thermischen Leitfähigkeit des Trägergasstroms und der aktuellen Wärmeleitfähigkeit einer konstanten Referenzprobe. Die Prozessbedingungen und die Konfiguration der GC-Module bei dieser Arbeit sind unter A. 8 im Anhang zu finden, beispielsweise die Säulen-Temperatur, die Injektor-Temperatur und die Injektionsdauer.

3.2.6. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (On-line *FT-IR*)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte für die Untersuchungen zum Plasmareformieren die Bestimmung der Konzentration einiger am Reaktionssystem beteiligten Reaktanden mittels on-line *FT-IR* Spektrometer, soweit eine Kalibrierung für die Produkte vorlag. Die Abbildung 3-13 zeigt das verwendete Gerät von der Firma MKS-Technology (Modell: MultiGas™ 2030).

Die Vorteile der *FT-IR* Messmethode liegen in der Möglichkeit der Mehrkomponentenmessung, der guten Empfindlichkeit, der ausgezeichneten Selektivität, der Schnelligkeit und der Einfachheit der Kalibrierung. Der mathematische Prozess der Fourier Analyse wird in der Signalanalyse häufig angewendet. Die Methode ist nach Baron Jean Baptiste Joseph Fourier benannt, der die Beziehung zwischen der Frequenz und der Zeitdomäne erkannte. Die Bezeichnung Infrarot bezieht sich auf den Wellenlängenbereich, den das Spektrometer für die Messung einsetzt. Ein *FT-IR* Spektrometer ist ein Instrument, welches ein qualitatives und quantitatives *IR*-Spektrum aufnimmt und Informationen über die vorhandenen Moleküle liefert [267]. Diese Technik basiert auf der Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung im *IR* Wellenlängenbereich (Wellenlängen: 800 nm bis 1 mm) und den vorhandenen Molekülen, die in einer Änderung des Dipolmoments in Verbindung mit dem Auftreten von Schwingungen und Rotationen der Moleküle in der Gasphase resultiert.

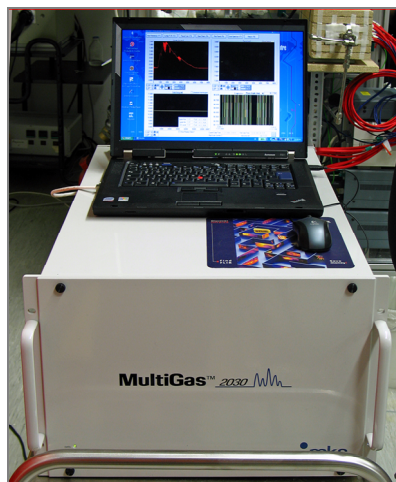


Abbildung 3-13: Foto des *FT-IR*-Systems am IMM für die Multigasanalyse (Firma-MKS Technology for Productivity; Modell: MultiGas™ 2030).

Der allgemeine schematische Aufbau eines *FT-IR* Spektrometers ist auf der Abbildung 3-14 wiedergegeben. Jedes *FT-IR* Spektrometer besteht aus vier grundlegenden Komponenten: *IR*-Quelle, Interferometer, Messzelle und Detektor (*MCT*). Diese Gerätetypen besitzen eine Infrarot Quelle und die elektromagnetische Strahlung geht über einen Interferometer, wo eine Modifikation des Strahles durch die Anwendung einer mathematischen Fourier-Transformation als eingeführte Methode stattfindet. Anschließend geht der optisch modulierte Strahl durch die Messzelle, wo er auf die Gasprobe trifft und verschiedene Wechselwirkungen

auslöst. Dann wird am Detektor die Intensität gemessen. Das erhaltene Signal wird anschließend digital verarbeitet und an einem Rechner in Form eines *FT-IR* Spektrums aufgezeichnet.

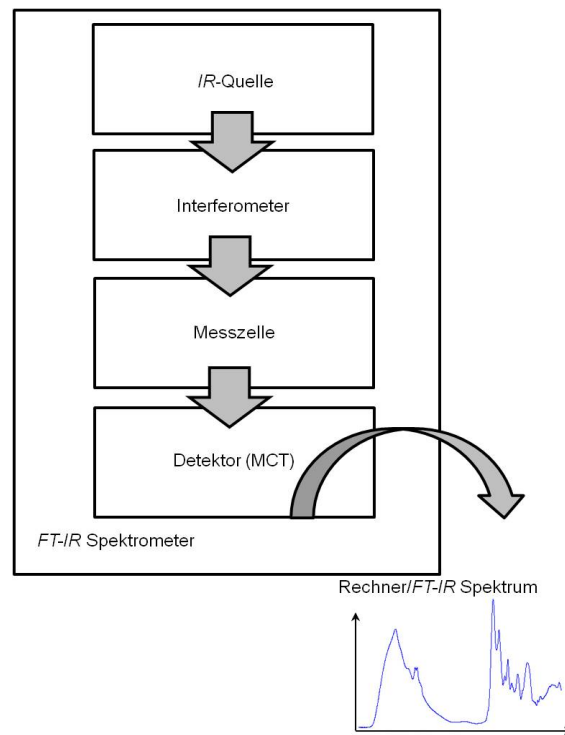


Abbildung 3-14: Schematischer Aufbau des *FT-IR* Spektrometers.

In diesem Fall wird die Transmission (T) für jede Wellenlänge als Verhältnis der Ausgangsintensität (I), zur Eingangsintensität (I_0) der *IR*-Strahlung, die in die Messzelle eintritt, berechnet, die Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Wird keine Energie bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, so ist der Wert für $T = 1$ (bzw. 100% ist durchgegangen) [267].

Die Transmission (T) kann mathematisch wie folgt ausgedrückt werden:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3-4)$$

wobei T : Transmission

I_0 : Eingangsintensität (vor der Messzelle)

I : Ausgangsintensität (hinter der Messzelle)

Die Absorption (A) der *IR*-Strahlung kann als der dekadische Logarithmus des reziproken Transmissionswerts (T) nach dem Lambert-Beerschen Gesetz dargestellt wird:

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (3-5)$$

wobei: A : Absorption (Extinktion)

T : Transmission

ϵ_{λ} : dekadischer Extinktionskoeffizient (bzw. spektraler Absorptionskoeffizient) bei der Wellenlänge λ

c : Stoffmengenkonzentration der absorbierten Substanz

d : Schichtdicke des durchstrahlten Körpers

Der Vorteil der Absorptionsskala liegt darin, dass die Absorption direkt proportional zu der optischen Weglänge der Messzelle und der Konzentration ist. Der erzeugte Lichtstrahl von der *IR*-Quelle wird nach dem Interferometer in die Messzelle geleitet und dort werden die Gase gemessen. Die Messzelle wurde bei einer Temperatur von 191 °C betrieben. Sie ist mit einem CaF₂-Fenster versehen und mit einer Gold-Schutzschicht überzogen.

Als Detektor dient im vorliegenden Fall ein Quantendetektor (*MCT* = Mercury Cadmium Tellurid, LN₂-Kühlung durch flüssigen Stickstoff). Diese Art von Detektoren weist ein hohes Ansprechverhalten und eine hohe Geschwindigkeit auf. Nach der Spezifikation des Gerätes reicht die Spektralauflösung von 0,5 bis 128 cm⁻¹ Wellenlänge, die Scangeschwindigkeit beträgt 0,5 cm⁻¹ (1 scan/sec) und die Abtastzeit liegt im Bereich von 1 bis 300 sec [268]. Die *IR*-Strahlung setzt an dieser Stelle die Elektronen durch den lichtelektrischen Effekt frei. Um eine gute Empfindlichkeit zu erhalten, muss der *MCT*-Detektor durch flüssigen Stickstoff gekühlt werden. Alle Messungen wurden im mittleren Infrarotbereich von 400–4.000 cm⁻¹ Wellenlänge durchgeführt. Mittels der vorhandenen Kalibrierungsspektren der einzelnen Komponenten wird aus den erhaltenden Gasphasenspektren eine quantitative Analyse errechnet. Alle bei der vorliegenden Arbeit verwendeten Komponenten mit den Konzentrationsbereichen ihrer Kalibrierung sind im Anhang A.9 zu finden. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration eines Gases im *IR*-Spektrum wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (siehe Gleichung (3-5)).

3.3. Methodik der Ökobilanzierung (*LCA*, Life cycle assesstment)

Bei der vorliegenden Arbeit wurde eine Ökobilanzierungsanalyse für die untersuchte Methan Reformierung im minaturisierten GlidArc®-Reformer durchgeführt. Jede Ökobilanzierung befasst sich mit der Bewertung und der Schätzung der Umweltauswirkungen von Produkten, Prozessen und eventuellen Dienstleistungen über den gesamten Lebenszyklus. Diese Methode ist nach *DIN EN ISO 14040* ("Environmental-management-Life cycle assessment (*LCA*)-Principles and framework") etabliert [269] und dabei werden viele Umweltaspekte betrachtet und der Untersuchungsrahmen wird typischerweise (weit) jenseits des chemischen Prozesses ausgedehnt ("from cradle to grave"). Der Aufbau der Ökobilanzierung ist in der Abbildung 3-15 dargestellt.

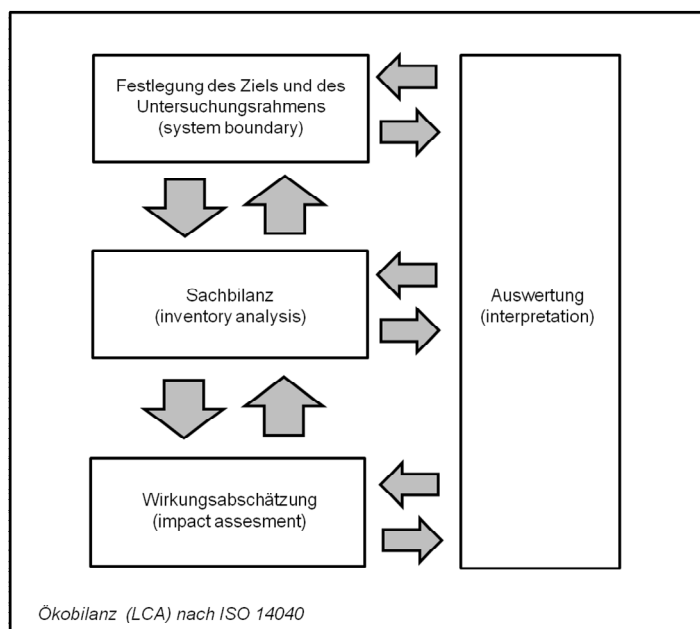


Abbildung 3-15: Ökobilanz (*LCA*) nach *DIN EN ISO 14040* mit allen vier Phasen (Festlegung des Ziels, Sachbilanz, Wirkungsabschätzung und Auswertung).

In der ersten Phase werden die Ziele und der Untersuchungsrahmen festgelegt. Dieser Analyse wird meistens eine funktionelle Einheit für die Erfassung der gesamten betrachteten Umweltauswirkungen zugrunde gelegt. In diesem Fall wurde die Synthesegasherstellung (H₂+CO) nach dem verwendeten Verfahren in dieser Arbeit auf der Basis plasmagestützter Systeme durch die Anwendung von Methan als Brennstoff definiert. Die

Analyse ging von den Rohstoffen bis zum Produkt. In diesem Fall wurde nur der Reaktionsschritt und nicht eventuell nachfolgende Reinigungsschritte berücksichtigt, weil in dieser Studie die Produktionsmischung sehr komplex ist und es keine Trennverfahren aus industriellen Anwendungen existieren, die direkt verwendet werden können. Weiterhin folgt die so genannte Sachbilanz. Dabei wurde auf die Material- und Energieflüsse (aus der experimentellen Arbeit) als relevante Input- und Outputströme des betrachteten Produktsystems Bezug genommen und auf die funktionelle Einheit quantifiziert. Die Sachbilanz ist in Abbildung 3-16 schematisch für die Plasmareformierung dargestellt. Beziehungsweise das gleiche Sachbilanz kann es auch beispielsweise für den katalytischen Reaktor angewendet werden. Einige Bestandsdaten bei der *LCA*-Analyse wurden für die Sachbilanz und die Berechnungsverfahren aus der Ecoinvent v2.2 Datenbank übernommen [270] und mit Hilfe der Umberto 5,6 Software die nachkommenden Wirkungsabschätzung ermittelt. Diese Datenbank liefert nicht nur Angaben über die Sachbilanz (*LCI* = Life cycle inventory) sondern auch Daten über die nachfolgende Wirkungsabschätzung (*LCIA* = Life cycle impact assessment).

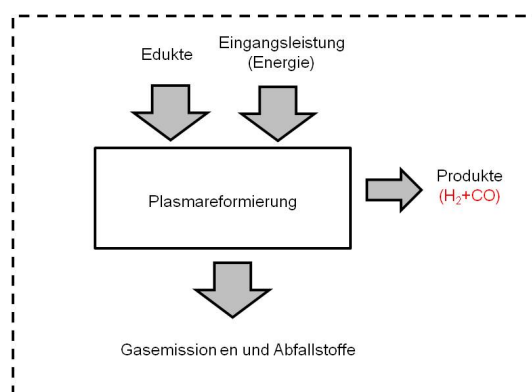


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der Input- und Outputflüsse des betrachtenden Produktsystems (Plasmareformierung).

Die Methode von *LCIA* weist einer Bezugsgröße einen bestimmten Faktor zu. Tabelle 3.1 zeigt im Vergleich verschiedenen Arten von Faktoren für die Wirkungsabschätzung aufbauend auf der Sachbilanz. Das Ziel diese Wertschätzung ist die Beurteilung, der Wirkung und der Bedeutung des untersuchten Produktsystems für die Umwelt. Die Sachbilanzdaten können einer Wirkungskategorie oder einem Wirkungsindikator zugeordnet werden, wie z.B. dem Treibhauseffekt. Für die spezielle Aufgabe oder Anwendung werden sie individuell ausgewählt und sind nicht festgelegt und verbindlich vorgegeben. Außerdem können mit Hilfe der Gewichtsfaktoren die Werte beispielsweise der Energie- und Materialflüsse in Äquivalenzwerte von Leitsubstanzen umgerechnet werden. Beispielsweise wird das Treibhauspotential in CO₂-Äquivalenten dargestellt. Werden alle Äquivalenzwerte einer Wirkungskategorie addiert, ergibt sich der Wert des Wirkungsindikators [271].

Tabelle 3.1: Verschiedene Faktoren für die Wirkungsabschätzung und deren Anwendung [270].

Art von Faktoren	Anwendung
Charakterisierungsfaktor	Für einen bestimmten grundlegenden Durchfluss; Charakterisierung durch einen Faktor z.B. Treibhauspotential von Treibhausgasen bezogen auf CO ₂
Normierungsfaktor	Bezogen auf den gesamten Bereich des entsprechenden Durchfluss
Bewertungsfaktor	Kombination zwischen dem Charakterisierungs- und Normierungsfaktor, um das Endergebnis zu berechnen
Gewichtsfaktor	Mit diesem Faktor können mögliche Verluste nach der Emission beschrieben werden. Diese Beschreibung kann auch eine Modellierung für das Umweltverhalten der Substanzen und diese endgültige Bewertung enthalten

Eine Ökobilanzierung z.B. der Plasmareformierung von Methan im miniaturisierten GlidArc®-Reformer endet mit einer Auswertung und die daraus resultierenden Ergebnisse werden im Kapitel 5 zusammengefasst

und vorgestellt, eine Schlussfolgerung gezogen und mögliche Empfehlungen ausgesprochen. Für die Interpretation der Ökobilanzierung sind die Transparenz und die Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse für die zukünftigen Entscheidungsprozesse bei einer Verfahrensauswahl von großer Bedeutung.

An der TU Eindhoven (Hessel-Gruppe) werden die *LCA*-Analysen als Entscheidungsunterstützung für die richtige Auswahl der Prozessintensivierung und letztlich des Prozess-Designs angewendet („ex ante“)-vormals mit der Hilfe der Experten an der TU Jena und inzwischen auch in eigener Untersuchung.

Am besten werden *LCA*-Analysen bereits frühzeitig bei der Auslegung eines chemischen Prozesses eingebunden, um einen Überblick auf die Umweltauswirkungen erhalten. Hierfür müssen Experten-Annahmen zur Leistungsfähigkeit getroffen werden, die ja zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt ist (anders als bei der Prozessoptimierung, die umfangreich auf Modellierung zur Vorhersage zurückgreifen kann). Nach der experimentellen Charakterisierung dieser neuen Prozessierungen wird (umfangreicher und jetzt mehr datenbasiert) dies erneut getan, um nunmehr eine Fakten-validierte Umweltbewertung vorzunehmen.

Dies wurde erstmals an der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcin zu 1,4-Dihydroxybenzol vollzogen, die zunächst mittels Hochtemperaturprozessierung chemisch intensiviert wurde (als eines der ersten Beispiele für Novel Process Windows). Die Reaktionszeit wurde so um einen Faktor von 2000 verkürzt; von Stunden zu Sekunden. Darüber hinaus gehend wurden unterschiedliche CO₂-Vorstufen (einschliesslich CO₂ selbst) eingesetzt und auch das Lösungsmittel wurde variiert: Kaliumhydrogenkarbonat in der gewohnten wässrigen Lösung, ionischen Flüssigkeiten mit Hydrogenkarbonat-Gegenionen, weiterhin DIMCARB (ein flüssiges Dimethylamin:CO₂-Addukt), und superkritisches CO₂. Die Gesamtheit dieser Variationen stellt somit einen integralen Reagenz-Lösungsmittel-Ansatz dar. Schließlich wurde auch noch der Wärmeeintrag variiert – neben der üblichen Ölbadheizung wurde die Reaktionslösung mit Mikrowellenstrahlung aufgeheizt. Die *LCA*-Analyse zeigte, dass die Aufheizung mittels Ölbad oder elektrischer Erwärmung günstiger ist als die Anwendung einer Mikrowellenstrahlung (trotz der höheren Ausbeuten). Erfolgreicher ist die Hochtemperatursynthese, die letztlich nicht mehr kumulative Energie verbraucht wie der Batchbetrieb – die Reaktionsbeschleunigung gleicht die Mehrenergie für die hohen Temperaturen aus. Die reaktiven ionischen Flüssigkeiten erreichen deutlich höhere Ausbeuten als die anderen Prozessierungen, was wegen der besseren Rohstoffnutzung erst mal Umweltvorteile bringt. Diese werden aber wieder ausgeglichen durch die ungenügende Wertstoffkette der ionischen Flüssigkeiten, die sich nicht zurückgewinnen lassen, und die diesbezüglichen Umweltnachteile. Aus ganzheitlicher Sicht ist hier eine Aufarbeitung im Recyclingbetrieb anzustreben und dann würde das die beste Prozessoption bedeuten [272].

Eine Ökobilanz wurde auch für die Direktsynthese von Adipinsäure aus Cyclohexen und Wasserstoffperoxid im Mikroreaktor gezogen – im Vergleich mit dem zweistufigen kommerziellen Prozess. Die *LCA*-Analyse zeigte, dass für eine Reihe von Wirkungskategorien das direkte Verfahren als Oxidationsmittel umweltfreundlicher im Gegensatz zum herkömmlichen Weg sind [273]. Nachteilig ist, dass nahezu alle Kategorien von Wasserstoffperoxid als Faktor dominiert sind, was an der „Erblast“ aus dem ökologisch nachteiligen Anthrachinon-Verfahren liegt. Dieses wird in der Green Chemistry gerne als grünes Oxidationsmittel angesehen; aber die Analyse belegt, dass man aus ganzheitlicher Sicht (Green Engineering) zum gegenteiligen Schluss kommen muss. Die Arbeit von Kressirer et al. [274] untersucht die Rückgewinnung und Erneuerung der in den Mikroreaktor (oftmals als Beschichtungen) eingebrachten Katalysatoren im Fall von Aktivitätsverlust. Die Frage war, was besser ist – ein Recyclingverfahren oder die Entsorgung der Mikroreaktor-Platten. Betrachtet wurden Ru/Al₂O₃-Beschichtungen und –Sole, die auf Edelstahl-mikrostrukturierten Substraten abgeschieden waren. Dabei wurden Platten im Labor- und Pilotmaßstab (50 x 35 x 1 mm und 150 x 225 x 2 mm) verwendet. Ganzheitlich werden die vorgelagerten Prozesse von Chemikalien, Substraten und die Energieversorgung sowie die Entsorgung von Prozessabfällen betrachtet. Der Vorteil des Recyclings wurde teilweise durch den negativen ökologischen Einfluss der Entfernung (aufgrund der aggressiven chemischen Substanzen) ausgeglichen. Darüber hinaus sind die für die Pilotanwendungen angewandten Verfahren effizienter als für den Labormaßstab.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Modellierung und Auslegung der Elektroden

Abbildung 3-1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau des Plasmareaktors, der zur Charakterisierung der Bogenentladung modelliert, gebaut und entsprechend getestet wurde. Die Bogenentladung (GlidArc®) erzeugt Ionisationsgas zwischen zwei hornförmigen Elektroden, die nahe beieinander liegen. Ihre Modellierung wird im folgenden Abschnitt 4.1.1 detailliert beschrieben. Die Bewegung des Lichtbogens wird durch die divergierende V-Elektrodenform bewirkt. Das Gas wird beim kleinsten Abstand der Elektroden

eingeleitet. Hochspannung wird an die Elektroden gelegt. Die Lichtbogenentladung wird so beim kleinsten Elektrodenabstand gezündet. Mit dem Gasfluss bewegt sich der Bogen aufwärts bis er beim größeren Elektrodenabstand verlöscht. Immer neue Lichtbögen entstehen an der Engstelle der Elektroden, die nach oben wandern und dann wieder verlöschen. So verläuft regelmäßig der typische Zyklus: Zündung-Dehnung-Auslöschung des Lichtbogens im Reaktionsraum.

4.1.1. Modell von "Ellenbaas-Heller" und von "Hot-wire"

Zur Modellierung und Auslegung der Elektroden wurden zwei Modelle aus der Literatur entnommen, die erlauben, die Eigenschaften der GlidArc® abzuschätzen. Hierzu gehören sein innerer Widerstand, die Netzspannung und der minimale Elektrodenabstand. Daraus wird die Löschspannung des Lichtbogens errechnet.

Im Modell von "Ellenbaas-Heller" sind die Strahlungsverluste nicht berücksichtigt. Für die kleinen vorliegenden Intensitäten, die niedrigeren Plasmatemperaturen entsprechen (für Luft $T < 10.000$ K), sind die Strahlungsverluste viel kleiner als die Übertragungsverluste [275]. In dem Fall eines GlidArc® mit 1 A Stromstärke liegt die Temperatur mittig im Bereich von 5.000 – 6.000 K. Zusätzlich nimmt das "Ellenbaas-Heller" Modell an, dass die Wärmeleitung nur durch Konvektion erfolgt. Die Verluste durch Konvektion werden in diesem Fall nicht berücksichtigt [276]. Der GlidArc® Zyklus und dessen Ablauf ist von einem Gasstrom umgeben und man muss daher beachten, dass die relative Geschwindigkeit des Bogens von der Gasgeschwindigkeit beeinflusst wird. Das bedeutet, dass der Leistungsgrad des Lichtbogens bei Zunahme der relativen Geschwindigkeit wächst. Dieses Verhalten hat Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Plasmas. Die Hypothese der Wärmeübertragung durch Konvektion alleine ist allerdings unzulässig für den ganzen Bogenabschnitt. Im zentralen Teil des Bogens, in dem die Temperatur relativ höher ist, hat das Plasma eine viel höhere Viskosität als in der kälteren peripheren Zone. Unter solchen Bedingungen kann das kalte Gas nicht leicht in die leitende Plasmazone eindringen. Aus diesem Grund ist diese Zone nur wenig durch den Konvektionseffekt beeinflusst. So kann man annehmen, dass für einen zentralen Teil des Bogens die Wärmeleitung der Hauptmechanismus der Wärmeübertragung ist und Konvektion in der peripheren Zone dominiert. Man kann den GlidArc® als einen zylindrischen Draht ansehen, durch den Joule Effekt ("hot-wire" Modell) aufgewärmt wird. Innerhalb dieses Drahtes ist die Energieübertragung durch Wärmeleitung verstärkt. Der Austausch der Wärme zwischen dem heißen Draht und dem Gas ist durch Zwangskonvektion bestimmt und hängt vom Drahtradius und von der relativen Geschwindigkeit des Gases zum Lichtbogen ab [276].

Um das "Ellenbaas-Heller" Modell anwenden zu können, muss angenommen werden, dass für stationäre Bedingungen im Plasma die ganze Energie, die durch den Joule Effekt produziert wird, durch thermische Übertragung weitergeben wird. Abbildung 4-1, 4-2 und 4-3 zeigen Ergebnisse von Berechnungen der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit χ , und dem Wärmeflusspotential S als Funktion der Temperatur T in Luft bei atmosphärischem Druck. Das Modell wird in der folgenden vereinfachten Formel zusammengefasst:

$$w_{EH} = 2.48\pi(S_2 - S_1) \quad (4-1)$$

hierbei ist w_{EH} die Leistung pro Lichtbogenlänge [kW/m] und $S_{1,2}$ ist das Wärmeflusspotential als Funktion der Temperatur [W/m], wo in der Abbildung 4-2 gezeigt ist.

Im gesamten Bereich von 4.000 bis 7.000 K kann man für die zentrale Plasmazone des Lichtbogens annehmen, dass sich die elektrische Leitfähigkeit σ sich als Funktion des Wärmeflusspotential S linear ändert (siehe Abbildung 4-3). Die elektrische- und die Wärmeleitfähigkeit werden im gesamten Bereich von 0 bis 10.000 K in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt (siehe Abbildung 4-1), die gut mit den Ergebnissen aus der Arbeit von Bacri und Raffanale zur Berechnung der Transportkoeffizienten von Plasma in Luft übereinstimmt [277]. Die Anwendung dieses Modells ermöglicht es, die Profile der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit des Lichtbogens zu bestimmen, also die experimentellen Werte des elektrischen Feldes E und die Leistung pro Lichtbogenlänge w .

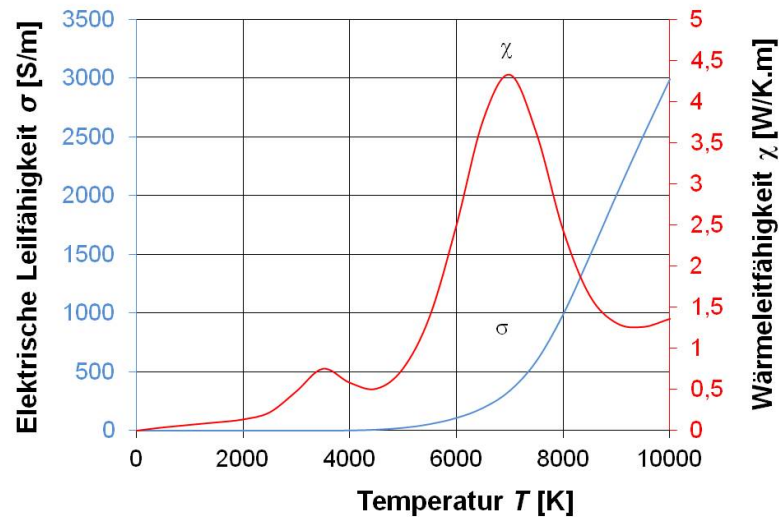


Abbildung 4-1: Elektrische Leitfähigkeit σ und Wärmeleitfähigkeit χ in Abhängigkeit von der Temperatur T .

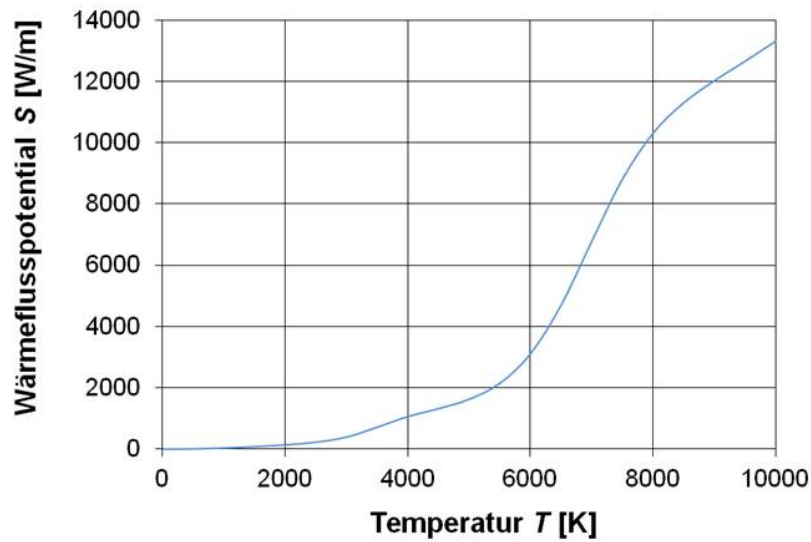


Abbildung 4-2: Wärmeflusspotential S als Funktion der Temperatur T .

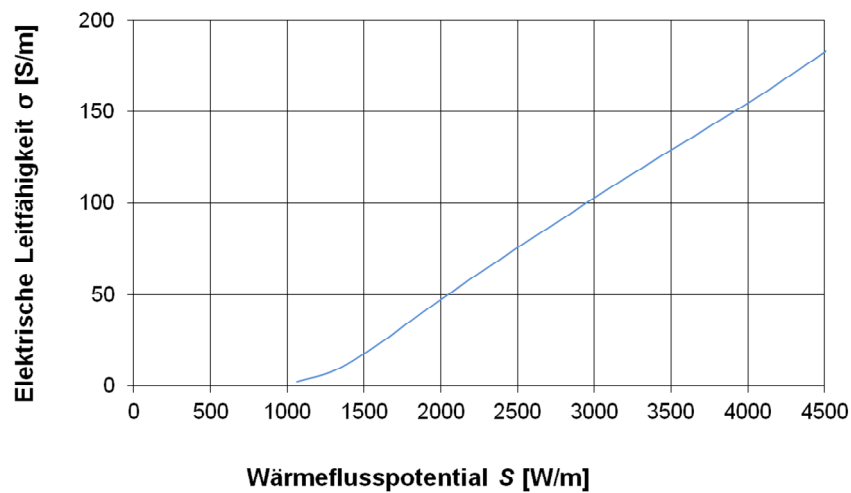


Abbildung 4-3: Elektrische Leitfähigkeit σ als Funktion des Wärmeflusspotentials S .

In dem Modell wird angenommen, dass der Wärmeaustausch zwischen Plasmadraht und Gasstrom hauptsächlich durch Konvektion erfolgt. Das Modell benutzt die mittlere Gastemperatur und den konvektiven Transportkoeffizienten. Damit kann man die radiale Verteilung der Temperatur durch die Lösung des "Ellenbaas-Heller" Modells berechnen und mit dem "Hot-wire" abgleichen.

Das "Hot-wire"-Modell ist nach den Nährungs von Eyglument [278] und nach Cheron [279] durch folgende Formel beschrieben:

$$w_{HW} = 2\pi r_1 h (T_1 - T_m) \quad (4-2)$$

hierin ist w_{HW} die Leistung pro Lichtbogenlänge [kW/m], T_1 ist die Temperatur ($T_1 = 4.000 \text{ K}$), T_m die mittlere Temperatur [K], definiert als ($T_m = \frac{(T_1 + T_0)}{2}$), r_1 der Bogenradius [m], definiert als $r_1 = \frac{2,4}{E\sqrt{K}}$ (E ist das elektrische Feld [V/m], K der Koeffizient $\approx 5,53 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ W}^{-1}$ und h der Konvektionstransportkoeffizient, definiert als $h = \frac{\chi_m Nu}{2r_1}$ (χ_m : thermische Leitfähigkeit [Wm/K]; Nu : Nusselt-Zahl).

4.1.2. Elektroden-Design

Die relative Geschwindigkeit des Lichtbogens im Verhältnis zur Gasgeschwindigkeit ist ein wichtiger Parameter des GlidArc®. Die Gasgeschwindigkeit ist an einem Punkt auf der Reaktormittellinie praktisch unabhängig vom Elektrodenabstand und dem Winkel ($0 \leq \theta \leq \pi/2$) zwischen den Elektroden. Dieser einfache Annahme ermöglicht die Bestimmung der Luftgeschwindigkeit auf der Reaktormittellinie mit einer Fehler von 15 % für einen Elektrodenabstand x größer als 80 mm (nach Pellerin et al. [276]). Um eine gute Ablösung von den Bogenendpunkten auf den Elektroden sicherzustellen, ist es wichtig, den Winkel zwischen den Elektroden zu minimieren. Die Geschwindigkeit des eingeleiteten Gases (z.B. Wasserstoff) kann erhöht werden, indem man den Durchmesser des Zuführungsrohres verringert oder indem man die Gaszuführung dem Punkt des kleinsten Elektrodenabstands annähert. Die Darstellung der Elektroden als CAD-Zeichnung ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Die Dimensionen der gefertigten Elektroden finden sich im Anhang A. 2.

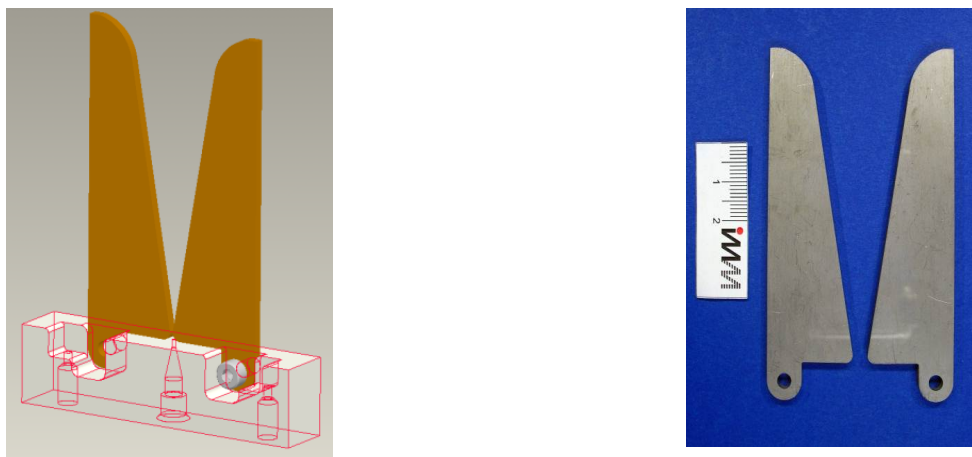


Abbildung 4-4: (links): CAD-Zeichnung der Elektroden und (rechts): die angefertigten Elektroden.

4.2. Plasmacharakterisierung

Nach der Auslegung wurden die Elektroden aus Edelstahl gefertigt, montiert und in den Versuchsaufbau, der in der Abbildung 3-1 beschrieben wurde, integriert. Die Hauptkomponenten der Versuchsanlage bestehen aus einem Streufeldtransformator, der unregelmäßig bis zu max. 5 kV/50 Hz und einen maximalen Strom zwischen 80 mA und 124 mA liefert, und einem PC zur Aufzeichnung der Messungen mit einem speziell gefertigten

Interface für diese Anwendung. Mit diesem speziellen Programm werden die Spannung, der Strom und die Leistung an den Elektroden gemessen. Der Bergrenzungsstrom oder der Kurzschluss-Strom war im Inneren des Transformators durch die Variation des Luftspaltes einstellbar. Diese Ergebnisse dieser Einstellung werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.2.1. Bogenentladung in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom

Zunächst wurde das Plasmaverhalten in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera mit Luft bei atmosphärischem Druck aufgenommen. Die Kamera macht 500 fps, was einer Zeit zwischen den einzelnen Bildern von $t = 2$ ms entspricht. Durch die gewonnenen Bilder konnte der Verlauf des Plasmas beobachtet werden. Die Bilder zeigten zuerst die Zündung des Lichtbogens punktuell an den nahe beieinander liegenden Elektroden. Das erlaubt eine überbrückende Ionisierung des Gases. Das Plasma bewegt sich mit dem Gasfluss vorwärts. Durch den zunehmenden Elektrodenabstand kommt es zur Ablösung, da die Spannung nicht mehr ausreicht. So werden aus den Bildaufnahmen die Geschwindigkeit und die Länge des Lichtbogens berechnet. Dazu wird im Plasmareaktor auch die Energiezufuhr zum Plasmabereich selbst untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Spannung des Geräts im Bereich von $U_g = 2,8$ kV bis zur maximalen Spannung $U_g = 5$ kV und der Luftspalt variiert und die Leistung des Plasmas untersucht.

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen kleineren Kurzschluss-Strom

In Abbildung 4-5 sind die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts von 2,8 kV dargestellt. Aus den Bildsequenzen wurden die Geschwindigkeit und die Länge des Lichtbogens berechnet und mit denen für eine Spannung $U_g = 5$ kV bei derselbem Gasvolumenstrom von 2 l/min verglichen. Die Zeit zwischen den einzelnen Bildern ist $t = 2$ ms.



Abbildung 4-5: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Abbildung 4-6 zeigt die graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV. Im Laufe der Entwicklung des Lichtbogens im Plasmareaktor für die beiden Fälle nimmt die Lichtbogenlänge zu und am Anfang des Lichtbogens ist die Geschwindigkeit höher als am Ende bei der Ablösung des Lichtbogens. Es stellt sich während der Zeit eine relativ konstante Geschwindigkeit ein. In diesem Fall für $U_g = 2,8$ kV beträgt die Länge des Lichtbogens (Arc Länge) etwa $x = 70$ mm und die Geschwindigkeit beträgt ca. 9 m/s.

Bei einer Spannung von $U_g = 2,8$ kV bis zur maximalen Spannung von 5 kV steigt entsprechend die Länge des Lichtbogens. Parallel mit dem Gasfluss wandert der Lichtbogen vorwärts und bleibt die ganze Zeit erhalten. Entsprechende Bildausschnitte sind in Abbildung 4-7 zu sehen. Die Bildaufnahmen machen deutlich, dass der Lichtbogen intensiver ist und also mehr Energie fließt, das bedeutet ein mehr an hoch energetischen Spezies, die später für die Plasmareformierung wichtig sind. Die maximale Lichtbogenlänge für $U_g = 5$ kV beträgt $x = 82$ mm und hat eine Geschwindigkeit von ca. 10 m/s. Diese Messungen zeigen in beiden Fällen in dem Zeitraum von 0 bis 8 ms den gleichen Verlauf von der Entwicklung am Anfang bis zur Ablösung des Lichtbogens am Ende. Ein Vergleich der beiden Messungen findet sich in der Abbildung 4-6. Vergleich in der Abbildung 4-6 zeigt, dass die Geschwindigkeit mit der angelegten Spannung steigt und ebenfalls die Länge des Lichtbogens. Der Lichtbogen ist beweglicher als bei der kleineren Spannung und er wandert weiterhin mit dem Gasvolumenstrom vorwärts bis die Spannung nicht mehr ausreichend ist und er sich am Ende ablöst. Anschließend beginnt der neue Zyklus: Zündung-Dehnung-Auslöschung und die Bildung des Plasmas verläuft so periodisch weiter.

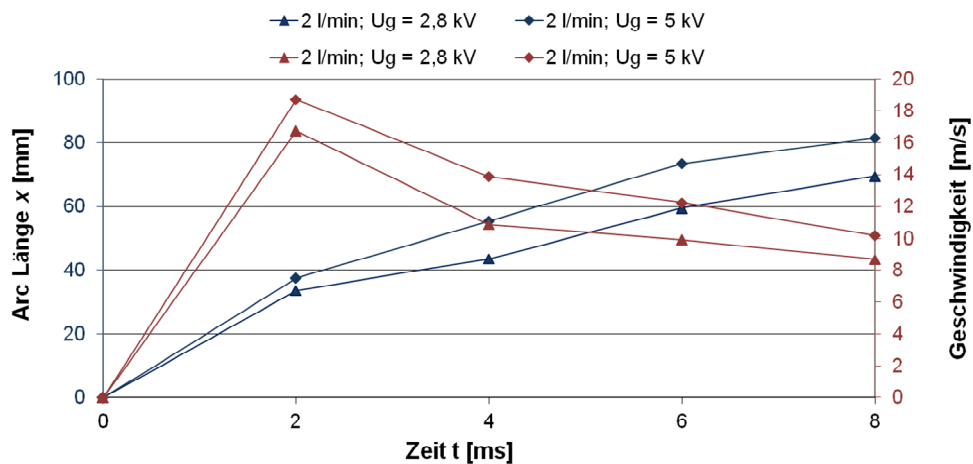


Abbildung 4-6: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom.



Abbildung 4-7: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Die nächste Abbildung 4-8 zeigt zunächst die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen höheren Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung von $U_g = 2,8$ kV. Der Verlauf ist der gleiche wie bei dem Gasvolumenstrom von 2 l/min. In diesem Fall steigt die Lichtbogenlänge von 70 mm auf 122 mm für eine Spannung von $U_g = 2,8$ kV und die Geschwindigkeit nimmt von 9 m/s bis auf 15 m/s bei einer Zeit von 8 ms zu (siehe Abbildung 4-8).



Abbildung 4-8: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine maximale Spannung des Geräts von $U_g = 5$ kV sind in der Abbildung 4-10 dargestellt. Die Energie reicht aus, so dass der Lichtbogen das Ende der Elektroden erreichen kann. Der Lichtbogen steigt mit der Zeit und dem Gasvolumenstrom an und erreicht schließlich eine Länge von ca. 150 mm. Im Vergleich dazu wurde man zur selben Zeit bei 2 l/min nur eine Länge von 82 mm erreicht. Gleichzeitig wird die Geschwindigkeit auch höher und ergibt einen Wert von ca. 19 m/s bei einer Zeit von 8 ms (siehe Abbildung 4-9).

Die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit der Aufnahmen liegt für den untersuchten Bereich von 0 bis 8 ms in diesem Fall zwischen 0 und 15 m/s für $U_g = 2,8$ kV und zwischen 0 und 19 m/s für $U_g = 5$ kV (siehe Abbildung 4-9). Die Länge variiert des Lichtbogens zwischen 0 and 122 mm für $U_g = 2,8$ kV und

zwischen 0 und 150 mm für $U_g = 5$ kV.

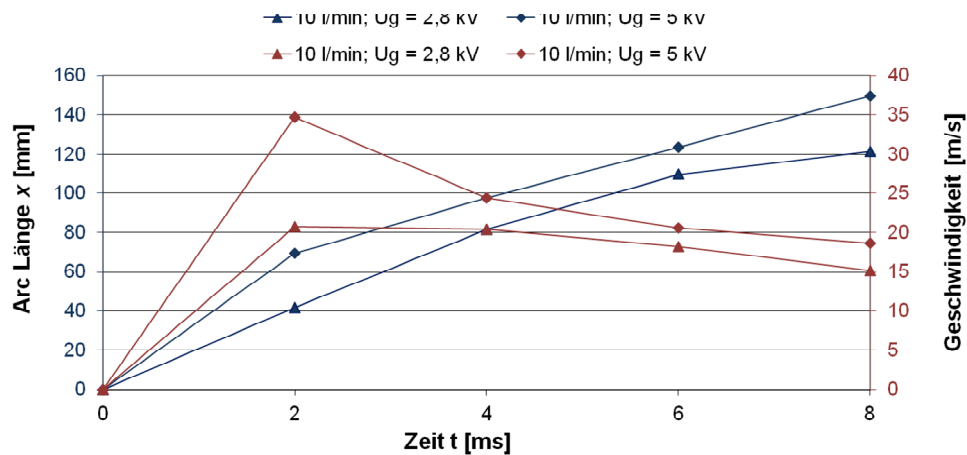


Abbildung 4-9: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom.



Abbildung 4-10: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links) Anfang des Lichtbogens und (rechts) Ablösung des Lichtbogens.

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen größeren Kurzschluss-Strom

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen größeren Kurzschluss-Strom werden in Abbildung 4-11 für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts von $U_g = 2,8$ kV gezeigt. Die Bildung des Plasmas weicht in diesem Fall im Vergleich zu den Ergebnissen bei Messungen mit einem kleineren Kurzschluss-Strom nicht.



Abbildung 4-11: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Die Geschwindigkeit liegt bei 10 m/s und die Länge des Lichtbogens beträgt 80 mm (siehe Abbildung 4-12), die etwas höher als für den kleineren Kurzschluss-Strom ist, wo sie bei 70 mm liegt.

Die Bilder, die bei einer Spannung des Geräts von $U_g = 5$ kV und eines Gasvolumenstromes von 2 l/min aufgenommen wurden, sind in der Abbildung 4-13 zu sehen. Die Zeit zur Bildung vom Plasma ist immer die

gleiche und das Plasma durchläuft typischerweise den regelmäßigen Zyklus von Zündung, Dehnung und Auslöschung

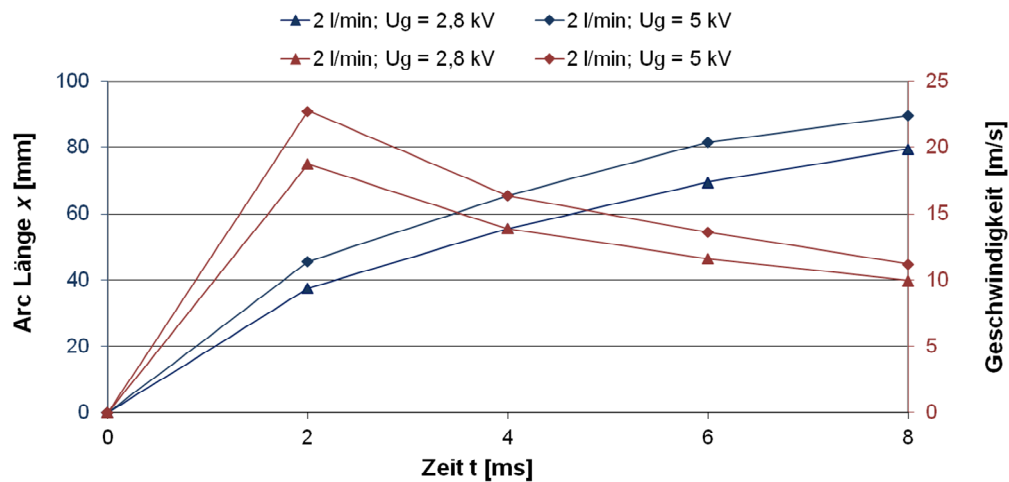


Abbildung 4-12: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom.

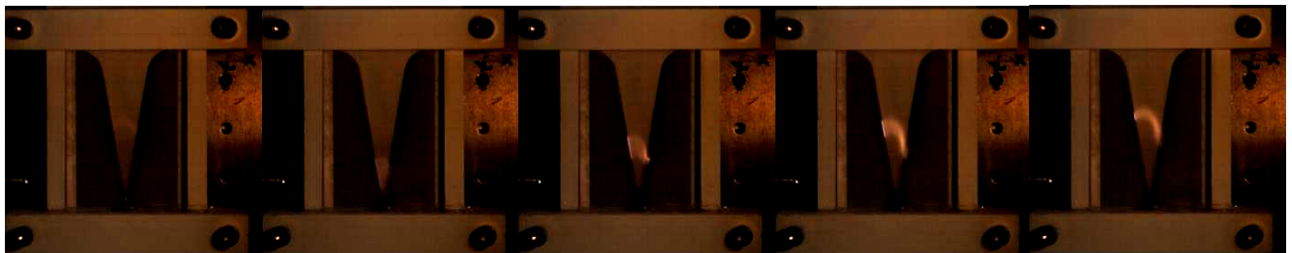


Abbildung 4-13: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Mit der steigenden Spannung des Geräts von $U_g = 2,8$ kV bis auf $U_g = 5$ kV steigt auch die Geschwindigkeit und verlängert sich die Länge des Lichtbogens. Im Plasmareaktor stellen sich für eine hohe Spannung von $U_g = 5$ kV eine Geschwindigkeit von 11 m/s für die Zeitaufnahme von 8 ms und eine maximale Länge von 90 mm ein (siehe Abbildung 4-12). Im Gegensatz zu $U_g = 2,8$ kV, wo die Werte jeweils bei 10 m/s und bei einer Länge von 80 mm liegen. Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Spannungen ist in Abbildung 4-12 zu sehen.

Für einen höheren Gasvolumenstrom von 10 l/min finden sich die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in der Abbildung 4-14. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-15 graphisch dargestellt. In der Abbildung 4-15 sieht man eine leichte Abweichung von dem bisherigen Ablauf bei der Geschwindigkeit. Denn erst nach 4 ms stellt sich eine relativ konstante Geschwindigkeit von ca. 16 m/s ein. Die Energie ist deutlich niedriger im Vergleich zu $U_g = 5$ kV und diese Energie wird langsam zum Gas übertragen und dementsprechend bewegt sich das Gas langsamer und erst nach einer gewissen Zeit stellt sich eine konstante Geschwindigkeit ein. Am Ende erlischt der Lichtbogen und anschließend fängt der neue Zyklus an. Die maximale Lichtbogenlänge beträgt 128 mm ($U_g = 2,8$ kV).

Die Spannung des Geräts hat einen enormen Einfluss auf die Bildung des Plasmas. In diesem gezeigten Fall ist nach 2 ms der Reaktionsraum zwischen den beiden Elektroden ausgefüllt mit Plasma und der Lichtbogen wandert mit dem Gasfluss in Vorwärtsrichtung bis er am Ende ausgelöscht wird. Dementsprechend erreicht im Laufe der Zeit der Lichtbogen die Spitze der Elektroden, wie die Hochgeschwindigkeitsaufnahme nach 8 ms zeigt (siehe Abbildung 4-16). Es kommt wieder zum gleichen Regime, wie bisher in den oben beschriebenen Abbildungen (der graphischen Darstellung der Geschwindigkeit und Lichtbogenlänge im Plasmareaktor für die gezeigten Flussraten von 2 l/min und 10 l/min). Die Abbildung 4-15 zeigt, dass in Abhängigkeit von der Zeit die Gasgeschwindigkeit bei 2 ms über einen Maximum von 44 m/s läuft und nach 6 ms einen Wert von 18 m/s erreicht.

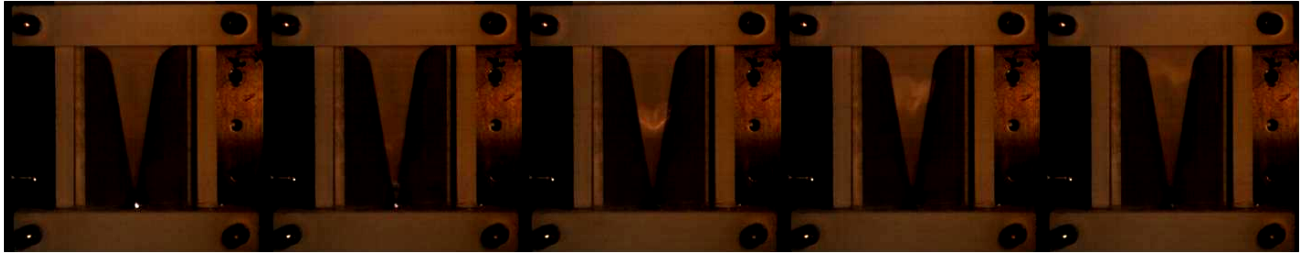


Abbildung 4-14: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

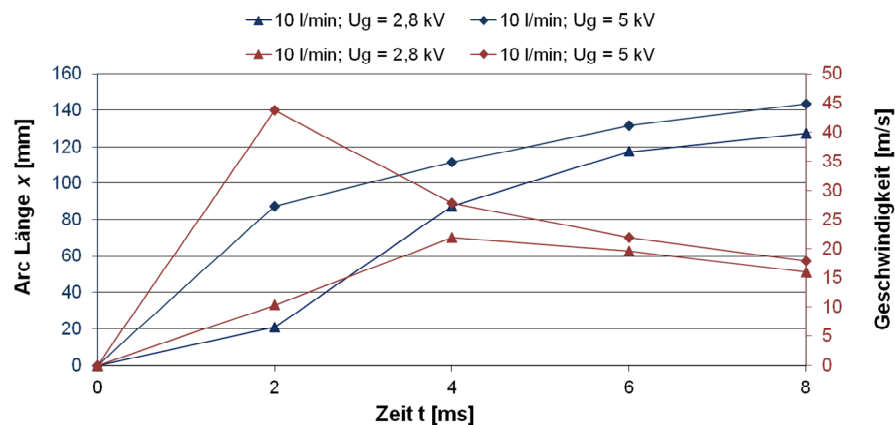


Abbildung 4-15: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom.



Abbildung 4-16: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.

Der Effekt der unterschiedlichen Spannungen des Geräts auf die Geschwindigkeit und die Lichtbogenlänge im Plasmareaktor für eine Flussrate von 10 l/min sind in der Abbildung 4-15 gezeigt. Die Geschwindigkeit in der Abhängigkeit von der Zeit variiert zwischen 10 m/s über einen Maximum von 22 m/s und 16 m/s nach einer Zeit von 8 ms für eine Spannung des Geräts von $U_g = 2,8$ kV. In dem Fall von $U_g = 5$ kV ist die Geschwindigkeit größer als 16 m/s und mit einem Maximum am Anfang von 44 m/s. Das Gas strömt schneller als bei der niedrigen Spannung (siehe Abbildung 4-15). Die Lichtbogenlänge ist für eine Spannung von $U_g = 2,8$ kV bis zu 128 mm gestiegen und entsprechend stellt sich für eine angelegte Spannung von 5 kV eine Länge bis zum 144 mm ein (siehe Abbildung 4-15).

4.2.2. Energiezufuhr zum Plasma

Die gemessene Leistung an den Elektroden ist in der Abbildung 4-17 und 4-18 für die beiden Versuche mit einem kleineren Kurzschluss-Strom und größeren Kurzschluss-Strom durch die Variation des Luftspalts im

Inneren des Streufeldtransformators zusammengefasst. Die Ergebnisse sind für die untersuchten Gasvolumenströme von 2 bis 10 l/min dargestellt. Durch das Stellrad in Inneren des Streufeldtransformators kann der Ausgangstrom angepasst werden, so dass man einen magnetischen Streufluss gezielt einstellen kann. So lässt sich die unterschiedliche Energiezufuhr an den Elektroden genauer messen.

Energiezufuhr für einen kleineren Kurzschluss

Die Leistung nimmt mit der angelegten Spannung von 2,8 kV bis zur maximalen Spannung des Geräts von 5 kV zu und steigt gleichzeitig mit dem Gasvolumenstrom. Für 2 l/min ($U_g = 2,8$ kV) beträgt die gemessene Leistung 91 W im Gegensatz zu 10 l/min, wo die Leistung bei 195 W lag. Wird die Leistung auf $U_g = 5$ kV erhöht, so erreicht man 158 W für eine Flussrate von 2 l/min und eine Leistung von 255 W für die maximale Flussrate von 10 l/min.

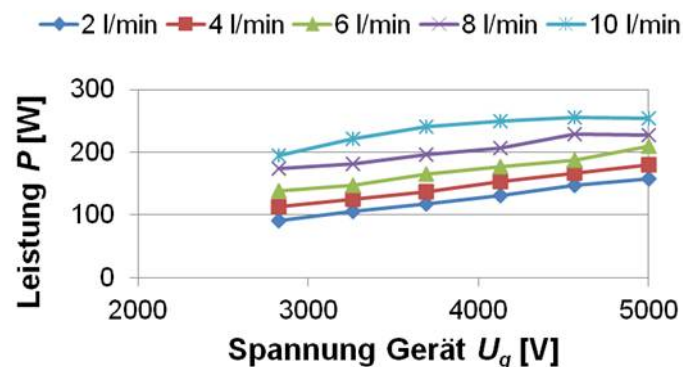


Abbildung 4-17: Gemessene Leistung P an den Elektroden für einen kleineren Kurzschluss-Strom (Gasvolumenstrom von 2 bis 10 l/min).

Energiezufuhr für einen größeren Kurzschluss-Strom

Die weitere Variation des Luftspaltes im Inneren des Streufeldtransformators ist in Abbildung 4-18 für einen größeren Kurzschluss-Strom dargestellt. In diesem Fall fließt mehr Strom und die gemessenen Leistungen sind entsprechend höher. Die niedrigste Leistung beträgt 111 W für eine Flussrate von 2 l/min und eine angelegte Spannung von $U_g = 2,8$ kV und mit der Erhöhung der Spannung auf $U_g = 5$ kV wird eine Leistung von 186 W an der Elektroden im gleichen Fall von 2 l/min erreicht. Für die Flussrate von 10 l/min steigt die Leistung bis 286 W bei einer Spannung von $U_g = 5$ kV.

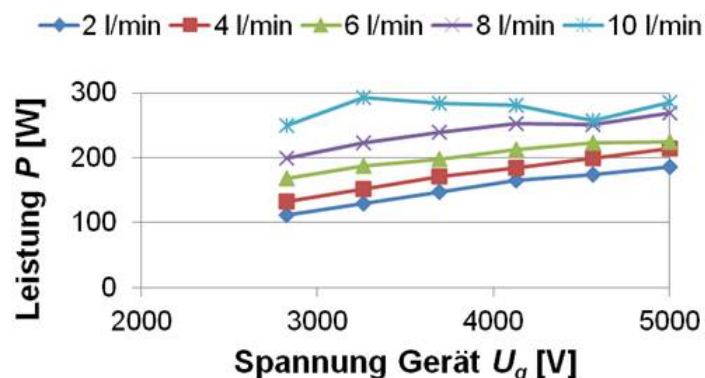


Abbildung 4-18: Gemessene Leistung P an den Elektroden für einen größeren Kurzschluss-Strom (Gasvolumenstrom von 2 bis 10 l/min).

Für die weiteren Untersuchungen der Plasmareformierung von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen (Methan, Propan und n-Undecan) wird der Luftspalt im Inneren des Streufeldtransformators bei einem größeren Kurzschluss-Strom beibehalten. So fließt es mehr Strom im Plasma und dazu sind die Ausgangsleistungen entsprechend höher, die man bei der Plasmareformierung notwendig sind.

4.3. Reformierung von unterschiedlichen Brennstoffen (Methan, Propan und n-Undecan) mit Variation des Feedvolumenstromes und der Feedzusammensetzung (O/C-Verhältnis)

Die Untersuchungen des Verhaltens der Plasmareformierung von unterschiedlichen Brennstoffen sind in folgendem Abschnitt beschrieben. Es wurde eine Parameterstudie mit Variation des Feedvolumenstromes und der Feedzusammensetzung in Abhängigkeit von O/C-Verhältnis vorgenommen und die erzielten Ergebnisse finden sich in diesem Kapitel und werden dementsprechend diskutiert.

Die Herstellung von Synthesegas wurde bei verschiedenen Betriebsbedingungen und der Effekt der verschiedenen Parametertests auf den Umsatz basierend auf den experimentellen Ergebnissen untersucht. Dazu wurden die Feedvolumenströme (2–10 l/min), Feedzusammensetzung ($O/C = 1-2$), angewandte Spannung ($U_g = 2,8-4,6$ kV) im Plasmareformer untersucht. Das Hauptziel dieser Parameterstudie war es, zunächst die Qualität der erzeugten Synthesegase insbesondere hinsichtlich der entstehenden leichten Kohlenwasserstoffe (Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen) zu bestimmen und die optimalen Betriebsparameter für den Plasmareformer zu finden. Das Ziel war zunächst das höchste H_2/CO -Verhältnis zu erreichen und weiterhin die Reaktion der Plasmareformierung im miniaturisierten GlidArc®-Reformer mit höhermolekularen Feedmolekülen zu untersuchen. Die Durchführung der Messungen und der Versuchsaufbau wurden im Unterkapitel 3.1.2 erläutert.

4.3.1. Methan

Als erstes wurde das Verhalten des Plasmas zur Synthesegasherstellung (H_2+CO) aus Methan in dem miniaturisierten Plasmareformer untersucht. Die Gaszusammensetzung besteht aus Methan und reiner Luft und die Versuchsreihe wurde nachfolgend mit einer Variation der Feedzusammensetzung in Abhängigkeit von den O/C-Verhältnissen, den Feedvolumenströmen und der angelegten Spannung an den Elektroden untersucht.

Einfluss der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz

Der Einfluss der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz ist in Abbildung 4-19 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die experimentellen Ergebnisse für Methan, wenn die angelegte Spannung in dem Fall von $O/C = 2$ bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min im Bereich von 2,8 bis 4,6 kV geändert wurde. Wenn die zugeführte elektrische Leistung dementsprechend der angelegten Spannung erhöht wird, steigt der Methan-Umsatz zum Synthesegas. Die wichtigsten Produkte nach der Reaktion bei diesen Betriebsbedingungen waren H_2 und CO und es wurden ebenfalls andere Kohlenwasserstoffe als C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und C_3H_6/C_3H_8 gebildet. Die Produkte wurden bei der maximalen Spannung von $U_g = 4,6$ kV entsprechend gemessen und die Produktzusammensetzung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

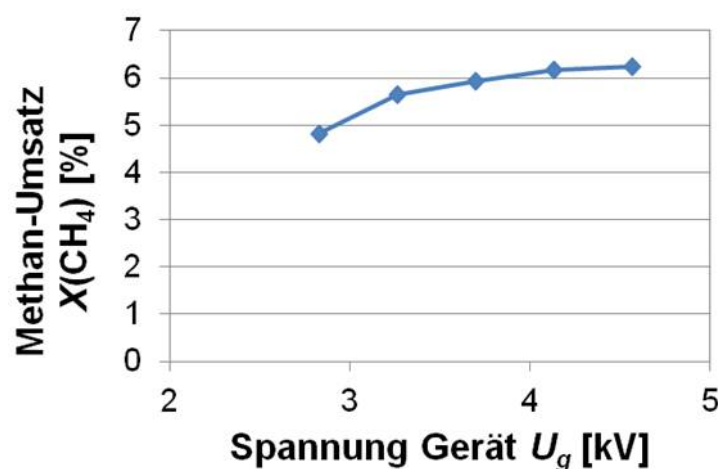


Abbildung 4-19: Effekt der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz im Fall der Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min.

Tabelle 4.1: Produktzusammensetzung von Methan ($O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min).

Methan					
H_2 [Vol. %]	CO [Vol. %]	CO_2 [Vol. %]	C_2H_4 [Vol. %]	C_2H_6 [Vol. %]	NO_x (NO, NO_2 , N_2O) [Vol. %]
0,799	0,602	0,137	0,015	0,019	0,045
H_2O [Vol. %]	C_3H_6/C_3H_8 [Vol. %]	C_2H_2 [Vol. %]	CH_2O [Vol. %]	$HNCO$ [Vol. %]	
0,974	0,002	0,031	0,008	0,004	

Die folgende Abbildung 4-20 zeigt den Effekt der Spannung des Geräts auf den Methan-Umsatz für alle untersuchten Feedzusammensetzungen ($O/C = 2-1$) bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min. Daraus kann man weiter schließen, dass mit steigender Spannung des Geräts von $U_g = 2,8-4,6$ kV der angezeigte Methan-Umsatz auf max. 11 % steigt, bei $O/C = 1,4$. Die Spannung des Geräts hat keinen großen Einfluss auf den Methan-Umsatz. Ein optimaler Methan-Umsatz von 9 % kann bei $O/C = 1$ erreicht werden. Im Verlauf der untersuchten Feedzusammensetzung erhöht sich das H_2/CO -Verhältnis, während das O/C -Verhältnis abnimmt. Die hohe Ausbeute an H_2 und CO liegt bei ca. 2,28 für ein $O/C = 1$ und eine Spannung von $U_g = 2,8$ kV. Der gemittelte Wert beträgt für den Fall $O/C = 1$ etwa 2,20 des H_2/CO -Verhältnisses. Das Methan reagiert mit Sauerstoff bis CO und H_2 unter partieller Oxidation (siehe Abbildung 4-21).

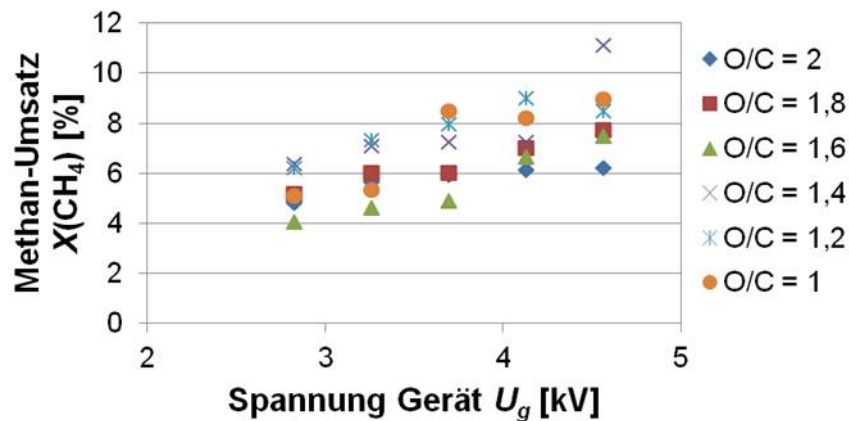


Abbildung 4-20: Effekt der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz für alle untersuchten Feedzusammensetzungen ($O/C = 2-1$) und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min.

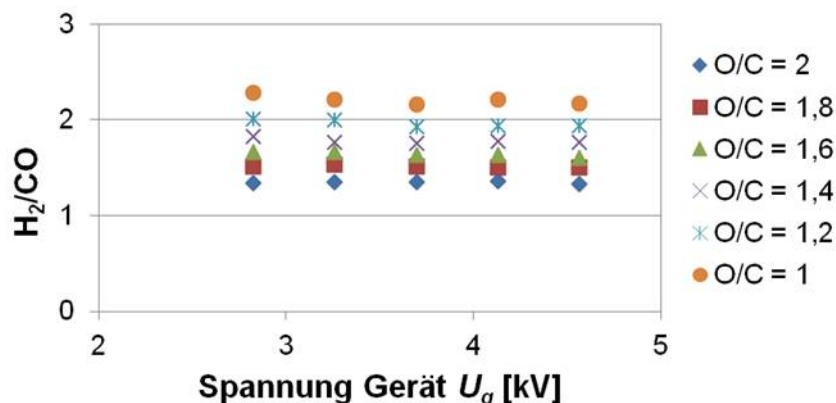


Abbildung 4-21: Effekt der angelegten Spannung auf das Verhältnis von H_2/CO für alle untersuchten Feedzusammensetzungen ($O/C = 2-1$) und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min.

Die Erklärung dafür ist, dass eine höhere Spannung zu einem höheren Strom führt, wie aus Abbildung 4-22 ersichtlich ist. Was darauf hindeutet, dass der vorhandene hohe Strom mehr Elektronen geben kann, um die Reaktion zwischen CH_4 und Sauerstoff zu initiieren. Tatsache ist, dass die Menge der elektrischen

Übertragung zwischen den Elektroden erhöht wird, bzw. der Strom mit der zunehmenden angelegten Spannung des Geräts mit fester Geometrie der Elektroden, wie bereits in der Literatur beschrieben wurde steigt [280].

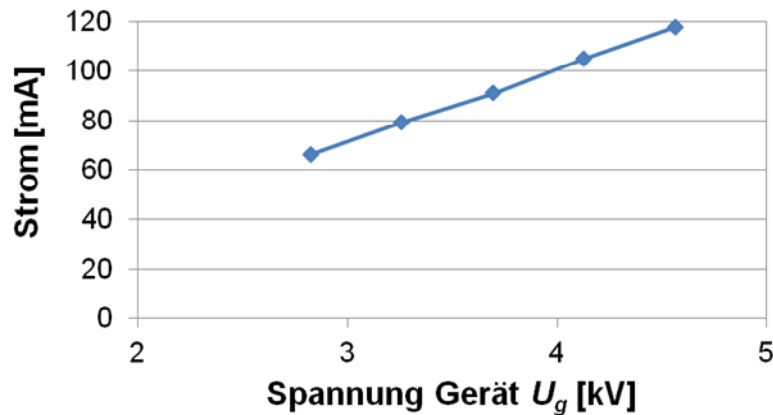
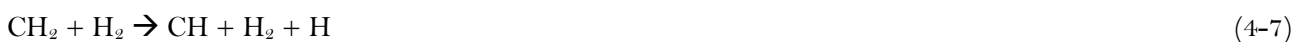


Abbildung 4-22: Effekt der angelegten Spannung auf den wirksamen (effektiven) Strom an den Elektroden in dem Fall von den Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und einem Feedvolumenstrom = 2 l/min.

Der Effekt der angelegten Spannung auf die Produktselektivität S [%] für Methan ist in Abbildung 4-23 dargestellt. Die Komponenten wie beispielsweise H_2 , H_2O und CO waren bei $O/C = 2$ und einem Feedvolumenstrom von 2 l/min die vorwiegenden Verbindungen. Die Radikale oder die Ionen werden durch die Oxidation der CH_4 -Moleküle mit O_2 gebildet. In der Folge kommt es zur Bildung neuer C_2 -Verbindungen. Die Selektivitäten zu C_3H_6/C_3H_8 , CH_2O und $HNCO$ bleiben unverändert und gleich. Zum Beispiel zeigte die Arbeit von Tsai et al. [281], dass durch den Elektronenstoß und durch die Dissoziation von CH_4 erzeugt werden [282, 283], gemäß der Reaktion:



Der Methylradikal wird aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen mit CH_4 oder mit anderen Radikalen gebildet, z.B. CH_3 , O und OH , der Methylradikal wird hauptsächlich durch Elektronen-Methan-Kollisionen erzeugt, wie in den Arbeiten von Sreethawong et al. [284] und von Liu et al. [285] beschrieben, wie folgt:



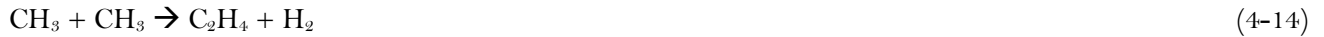
Die Methylgruppe (CH_3) ist verantwortlich für die Aktivierung von weiteren Reaktionen mit Radikalen, was zur Bildung von höheren (bzw.) Kohlenwasserstoffen führen kann, die gemäß der gezeigten chemischen Wege verläuft [285]:

(i) Bildung von Ethan (C_2H_6)





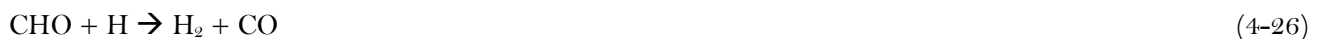
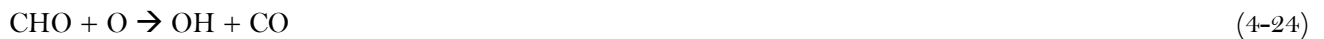
(ii) Bildung von Ethylen (C_2H_4)



(iii) Bildung von Acetylen (C_2H_2)



(iv) Bildung von Kohlenoxid (CO_x)



Zusätzlich kann über die Dehydrierung von Methylgruppen Koks gebildet werden, aus dem noch CO hergestellt werden kann, wie folgt [286]:



Es wird auch vorgeschlagen, dass die aktive Sauerstoffspezies aus der CO_2 Dissoziation und Wasserstoff aus dem Methan extrahiert werden kann [287], wie folgt:



Die Dissoziation von O_2 und CO_2 können jeweils, wie folgt [284, 288, 289] vorgehen:



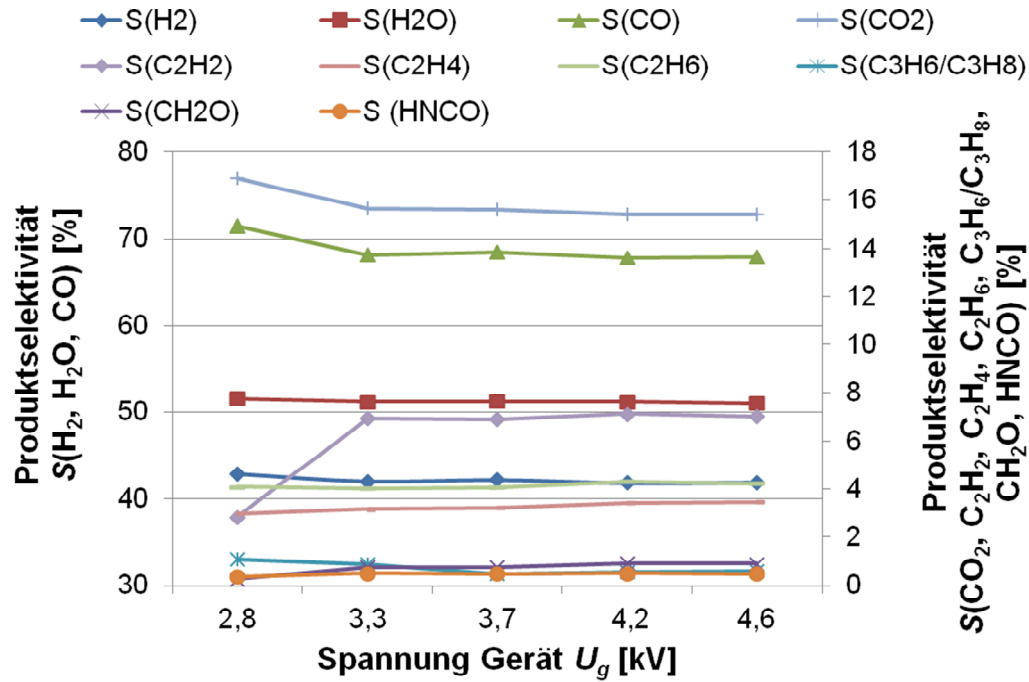


Abbildung 4-23: Produktselektivität für Methan bei den unterschiedlichen Spannungen in dem Fall von den Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min.

Für die unterschiedlichen Spannungen des Geräts von 2,8 bis 4,6 kV ist die Produktselektivität für Methan in der Abbildung 4-23 dargestellt. In diesem Fall sind nicht nur die Selektivitäten von H_2 , H_2O und CO höher, sondern auch die Kohlenwasserstoffprodukte wie C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und die von C_3H_6/C_3H_8 ist nicht wesentlich beeinflusst, wenn die angelegte Spannung des Geräts an den Elektroden gesteigert wird. Die C_2 -Komponenten werden weiter zur C_2H_2 aufgrund der Dehydrierungsreaktion umgesetzt und mit weiter steigender Spannung werden die beiden Elektronen und O aktive Spezies energetischer. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Arbeit von Sreethawong et al. [284]. Die Selektivität gegenüber CH_2O und $HNCO$ bleiben ebenfalls im Bereich der Genauigkeit der Messungen unverändert. Nach diesem Versuch zur Methanreformierung wurde die angelegte Spannung bei $U_g = 4,6$ kV für die weitere Durchführung der Plasmareformierung zur Umwandlung von Methan, Propan und höherer Kohlenwasserstoffe zum Synthesegas fixiert.

Das untersuchte Gemisch aus Methan/Luft mit einer Variation der O/C -Verhältnisse zeigt, folgendes: (i) CH_4 unter Plasma wird in C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und C_3H_6/C_3H_8 transformiert aufgrund der Bildung von Plasmaspezies und (ii) mögliche Reaktionswege für die Interpretation der beobachteten Spezies sind in Abbildung 4-24 zu interpretieren. Als Hauptprodukte nach der Aufspaltung von Methan können sich noch CO , CO_2 , H_2 und H_2O bilden, wenn Methan noch mit O_2 -Molekül oder Sauerstoffspezies entsprechend reagiert. Dazu sind für die vereinfachten und möglichen ausgewählten Reaktionen von 1 bis 42 für Methan aus der Abbildung 4-24 die Daten zusammen mit der Geschwindigkeitskonstante im Anhang A. 22 angegeben.

Unter jeden hier untersuchten Bedingungen waren die wichtigsten Produkte Wasserstoff und CO für Methan und Propan (siehe Tabelle 4.2). Um Wasserstoff zu erzeugen, werden die Kohlenwasserstoffmoleküle aufgespalten oder die $C-C$ und $C-H$ -Verbindungen werden aufgebrochen [290]. Die Umsetzung von Propan ist höher als für Methan und die erforderliche Eingangsleistung für Propan ist ca. 44 W und für Methan lag bei ca. 126 W.

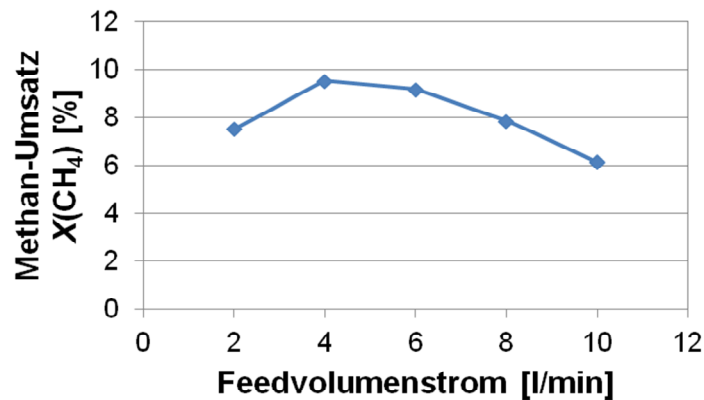


Abbildung 4-25: Methan-Umsatz in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).

Die Produktselektivitäten für Methan in dem untersuchten Fall bei der Änderung des gesamten Feedvolumenstromes von 2 bis 10 l/min ($O/C = 1,6$) sieht man in Abbildung 4-26. Die Ergebnisse zeigen, dass der Feedvolumenstrom einen großen Einfluss auf die Selektivitäten hat. In diesem Fall nimmt die Selektivität von CO mit dem steigenden Feedvolumenstrom ab und gleichzeitig nimmt die von CH₂O und C₂H₆ leicht zu. Die Nebenprodukte wie C₃H₆/C₃H₈ und HNCO bleiben unverändert. Nach der Plasmabehandlung von Methan waren die meisten Produkte Synthesegas (H₂+CO), H₂O, CO₂ und C₂-Kohlenwasserstoffe. Offensichtlich ist die Kombination von Methylradikalen zu Ethan ist die bevorzugte Reaktion bei niedriger Verweilzeit als auch die Bildung von CH₂O über CO-Erzeugung.

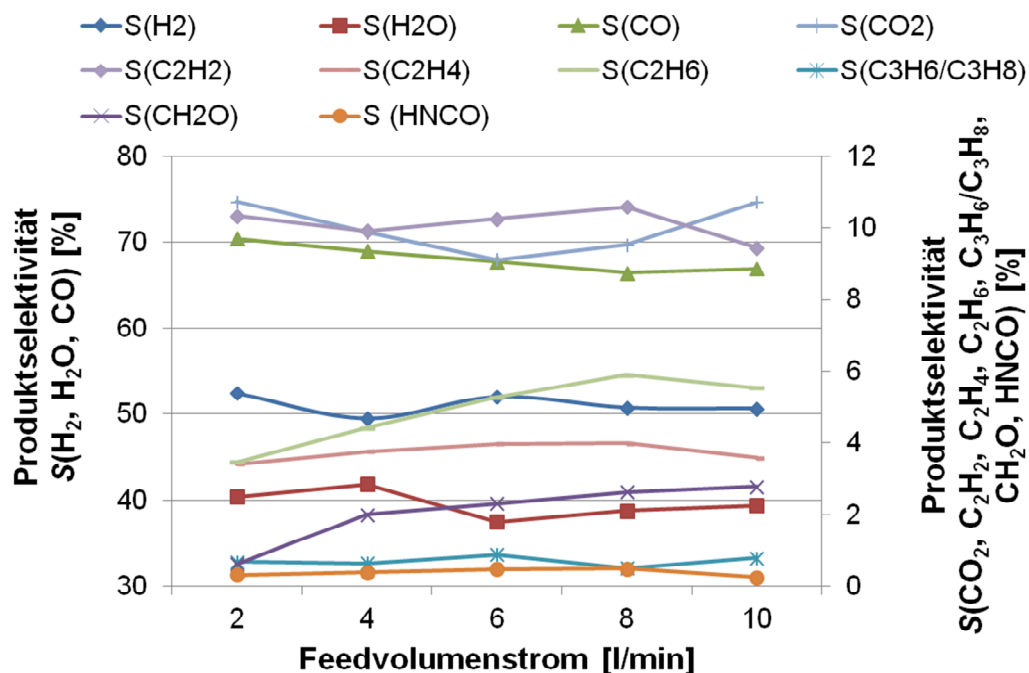


Abbildung 4-26: Produktselektivität für Methan bei den unterschiedlichen Feedvolumenströmen (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).

Einfluss der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) auf das H₂/CO-Verhältnis und auf die Selektivität

Der wichtigste Parameter bei der Methanumsetzung in dem miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer ist die Variation der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) und deren Einfluss auf die Reaktion, um ein maximales Verhältnis von H₂/CO zu erreichen.

Das O/C -Verhältnis hat starken Einfluss auf den Umsatz und auf die Selektivität des Produkts. Ein hohes Verhältnis $H_2/CO \approx 2.35$ im Synthesegas wurde bei einem $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 6 l/min für das Methan erreicht (siehe Abbildung 4-27). Bei Abnahme im molaren Verhältnis von Sauerstoff zu Methan (O/C) von 2 auf 1 reagieren die Methan-Moleküle stärker mit Sauerstoff [284], so dass der Methan-Umsatz höher und das Verhältnis an H_2/CO größer wird.

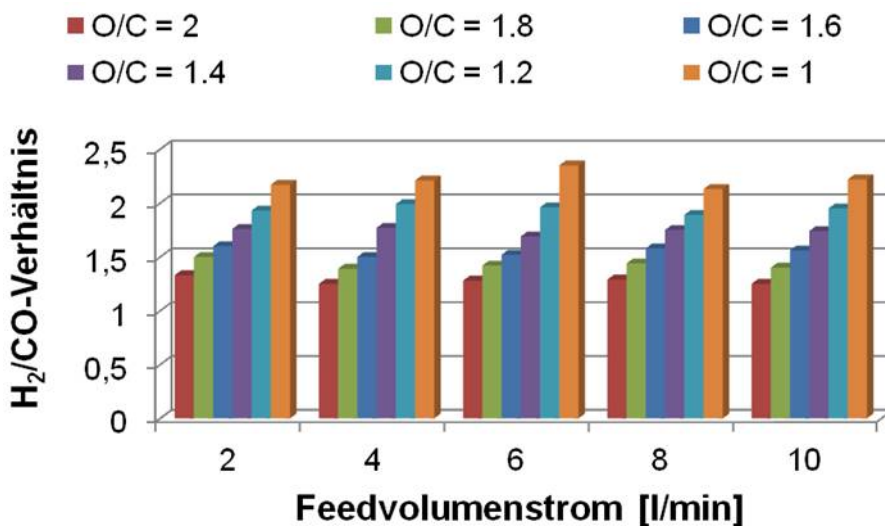


Abbildung 4-27: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf das H_2/CO -Verhältnis.

Der Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität des erzeugten Produkts nach der Plasmareformierung ist in der Abbildung 4-28 dargestellt. Mit der Abnahme der Feedzusammensetzung von $O/C = 2$ auf $O/C = 1$ ändern sich die Selektivitäten wie folgt. Bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min nehmen die Selektivitäten von CO_2 und von Wasser im Gegensatz zu H_2 ab. Die Selektivität von der C_2H_2 -Komponente nimmt mit dem abnehmenden O/C -Verhältnis zu (siehe Abbildung 4-28). Die Selektivität von H_2 steigt von 42 % auf 68 % mit der Abnahme der Feedzusammensetzung und die von CO bleibt gleich. Die Bildung von Synthesegas steigt mit dem abnehmenden O/C -Verhältnis. Die Selektivität zu C_3H_6/C_3H_8 nimmt leicht zu. Die Selektivitäten zu C_2H_4 , C_2H_6 und $HNCO$ bleiben gleich. Die Selektivität von CH_2O schwankt etwas (siehe Abbildung 4-28). Angenommene Reaktionswege für die erzeugten Produktselektivitäten finden sich im Anhang A.22 (siehe 1-6, 27-31, 32-39 und 41-42).

Abbildung 4-29 zeigt den Effekt der Feedzusammensetzung für Methan auf die Selektivität bei einem höheren Feedvolumenstrom von 4 l/min. Es zeigt sich das gleiche Resultat, wie bei dem Feedvolumenstrom von 2 l/min, eine leichte Erhöhung für die Selektivität zu C_2H_6 und die gleiche Verteilung für die C_2H_4 und C_2H_2 -Komponenten. Auch ist eine starke Abnahme für die Menge an Wasser ab ein Verhältnis von $O/C = 1,6$ gegeben. Bei diesen untersuchten Bedingungen ($O/C = 2-1$ und Feedvolumenstrom = 4 l/min) wird eine leichte Zunahme bei der Bildung von C_3H_6/C_3H_8 -Produkten bei $O/C = 1$ beobachtet. Im Gegensatz dazu wird mehr CH_2O im Vergleich zu der bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min gebildet (siehe Abbildung 4-29).

Die Bildung dieser zwei Produkte sind die bestimmenden Reaktionen (siehe im Anhang A.22 die Reaktionen 1-2, 34, 35, 38, 39). Die Selektivität von $HNCO$ bleibt unverändert. Die höchsten Selektivitäten sind für H_2 , CO und H_2O gegeben; entsprechend 68 %, 66 % und 22 % bei einem niedrigen $O/C = 1$.

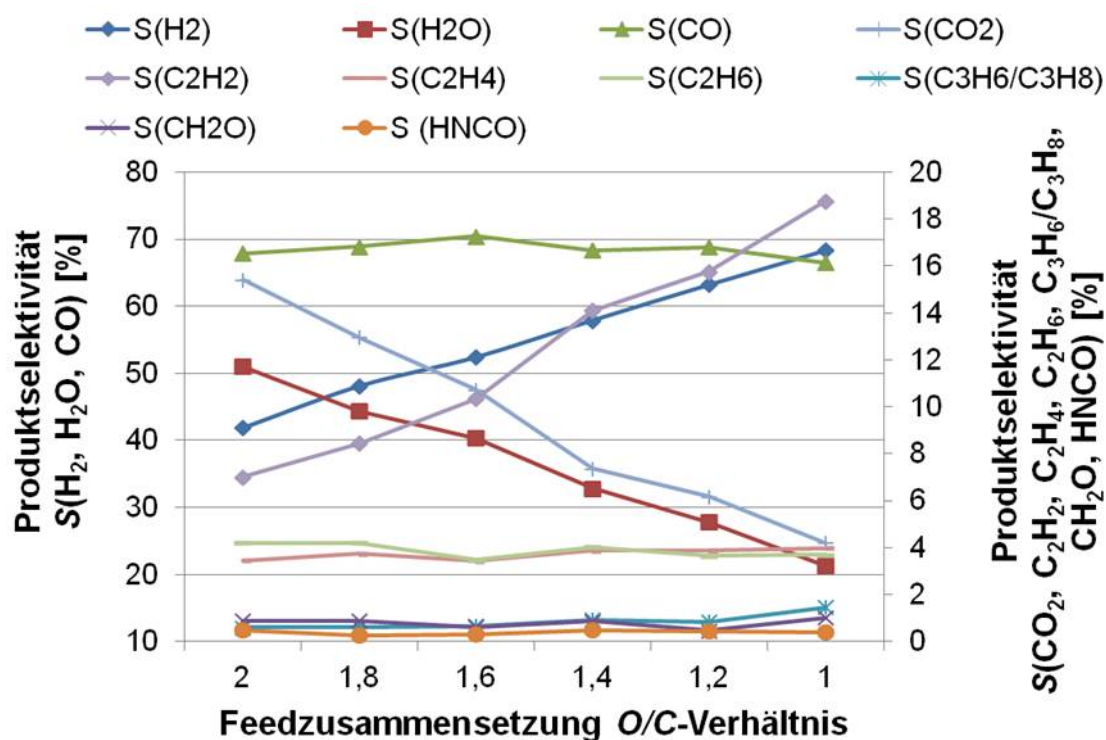


Abbildung 4-28: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C-Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 2 l/min).

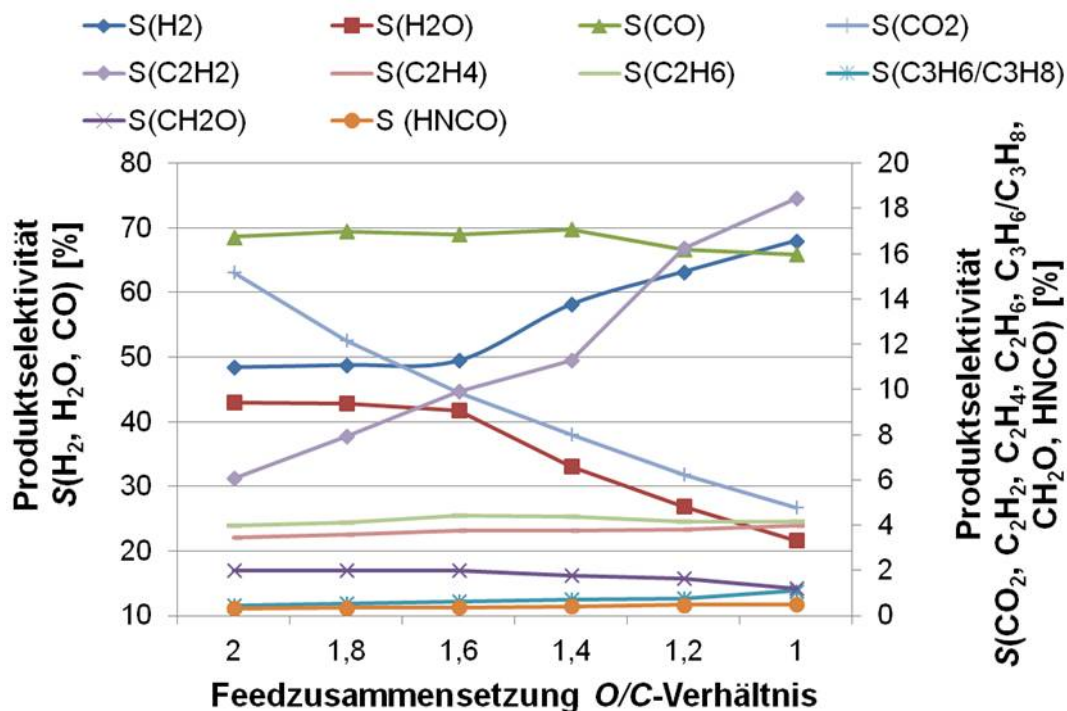


Abbildung 4-29: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C-Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 4 l/min).

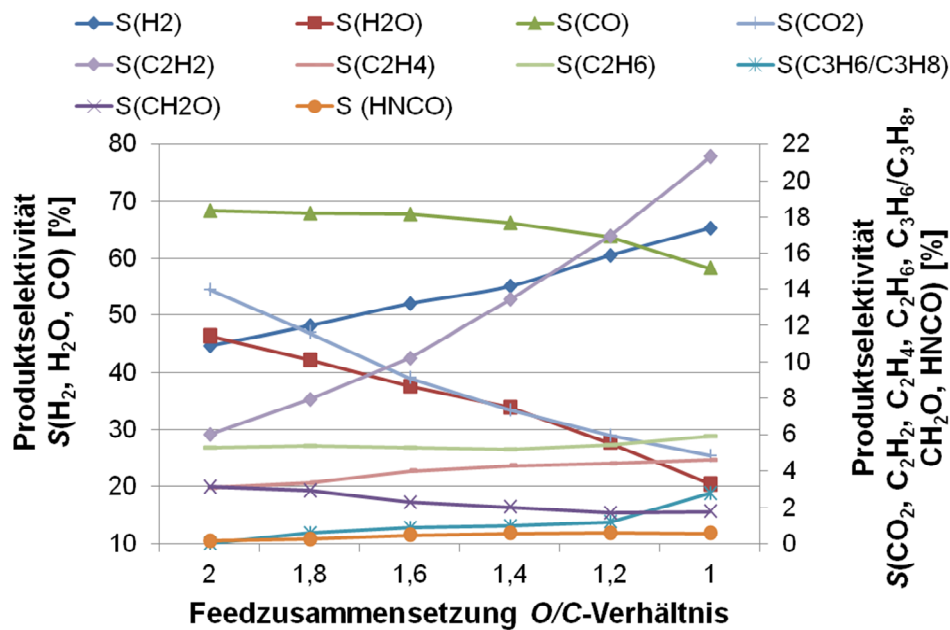


Abbildung 4-30: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 6 l/min).

Die Änderung des Feedvolumenstromes auf 8 l/min zeigt keinen großen Einfluss auf die Selektivitäten von CO, H₂ und die anderen Selektivitäten von CO₂, H₂O und die Bildung von C₂-Komponenten (C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆) (siehe Abbildung 4-31). Nur die Selektivität von HNCO ändert sich von 0,20 auf 0,83 % für $O/C = 1$. Es kommt zu einer partiellen Oxidation von Methan und damit zur Bildung von CO und H₂.

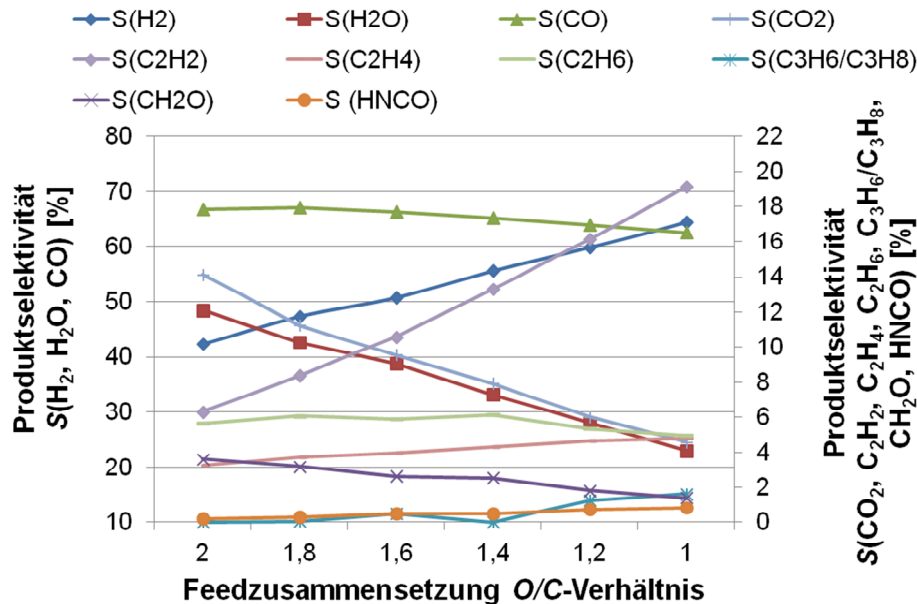


Abbildung 4-31: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 8 l/min).

Bei dem höheren O/C -Verhältnis von 2 ist die Selektivität von CO = 68 % und die von H₂ = 41 % und die anderen Selektivitäten nehmen folgender Reihenfolge ab: $S(H_2O) > S(CO_2) > S(C_2H_2) > S(C_2H_6) > S(C_2H_4) > S(CH_2O) > S(HNCO) > S(C_3H_6/C_3H_8)$. Die Werte liegen um 0 % für C₃H₆/C₃H₈ bis zum 51 % für H₂O (siehe Abbildung 4-32). Wird das O/C -Verhältnis von 2 auf 1 abgestiegen, ändert sich die Selektivität von H₂ von 41 auf 66 % und die von CO bleibt ungefähr gleich. Außerdem reagieren das Wasser und das Kohlenmonoxid ab und parallel steigen leicht die Selektivitäten von C₂-Komponenten (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆). Außerdem geht die

Selektivität von C_3H_6/C_3H_8 über ein Maximum von 0,78 % ($O/C = 1,6$) und die Menge an $HNCO$ steigt und die von CH_2O nimmt mit abnehmenden O/C -Verhältnis ab.

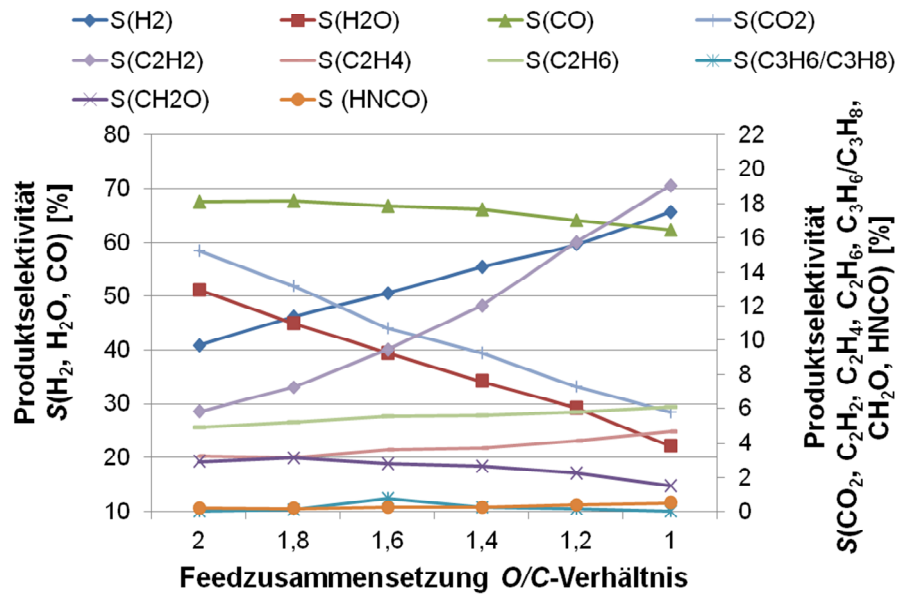


Abbildung 4-32: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 10 l/min).

Der thermische Wirkungsgrad

Der thermische Wirkungsgrad für den Reformier wird wie folgt mit dem unteren Heizwert (LHV) von dem hergestellten Wasserstoff und Kohlenmonoxid dividiert durch LHV [kJ/mol] für den eingespritzten oder umgesetzten Brennstoff berechnet nach [29] :

$$\eta[\%] = \frac{[n(H_2, aus) \times LHV(H_2) + (n(CO, aus) \times LHV(CO))]}{LHV(Brennstoff) \times Brennstoff(umgesetzt)} \cdot 100 \quad (4-34)$$

Der untere Heizwert (LHV) einer chemischen Substanz wird als Standard-Bildungsenthalpie definiert. Der untere Heizwert eines Kraftstoffs mit der Formel $C_xH_yO_z$ ist durch die folgende Formel bestimmt [292]:

$$LHV[kJ/mol] = \left(\frac{y}{2} + 2x - z\right) \cdot 198,8 + 25,4 \quad (4-35)$$

Der thermische Wirkungsgrad des Plasmareformers wird noch berechnet nach Rafiq et al. [151]:

$$\eta[\%] = \frac{[n(H_2, aus) \times LHV(H_2) + (n(CO, aus) \times LHV(CO))]}{LHV(Brennstoff) \times Brennstoff(injiziert)} \cdot 100 \quad (4-36)$$

Die thermische Effizienz oder sogenannte thermischer Wirkungsgrad des Plasmareaktors wird als das Verhältnis des unteren Heizwerts (LHV) vom hergestellten Synthesegas (H_2+CO) zu der Eingangsplasmaenergie berechnet und dividiert durch den LHV [kJ/mol] des injizierten Brennstoffs nach Petitpas et al. [104] berechnet:

$$\eta[\%] = \frac{(H_2 + CO)_{hergestellt} \times LHV(H_2)}{Eingangsplasmaenergie + Brennstoff(injiziert) \times LHV(Brennstoff)} \quad (4-37)$$

Die thermische Effizienz des Plasmareaktors kann jedoch auch wie folgt berechnet werden und im Vergleich zu der vorhergehenden Definition resultieren hier höhere Werte:

$$\eta[\%] = \frac{[(n(H_2, aus) \times LHV(H_2) + (n(CO, aus) \times LHV(CO))]}{Eingangsplasmanergie + LHV(Brennstoff) \times Brennstoff(umgesetzt)} \cdot 100 \quad (4-38)$$

Die Ergebnisse von Methan für den thermischen Wirkungsgrad η [%] sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Thermischer Wirkungsgrad η [%] für Methan nach der Plasmareformierung.

Brennstoff-Methan	Thermischer Wirkungsgrad η [%]			
Betriebsparameter	Formel (4-32)	Formel (4-34)	Formel (4-35)	Formel (4-36)
2 l/min, O/C = 2	53,7	3,4	1,8	4,0
O/C = 1,8	38,5	3,0	1,8	4,7
O/C = 1,6	44,1	3,3	2,1	5,7
O/C = 1,4	40,5	4,5	2,9	7,6
O/C = 1,2	45,2	3,8	2,6	7,6
O/C = 1	43,6	3,9	2,7	8,5
4 l/min, O/C = 2	39,3	6,9	4,6	12,3
O/C = 1,8	44,0	5,9	4,1	12,2
O/C = 1,6	47,4	4,5	3,2	11,0
O/C = 1,4	46,5	3,7	2,7	10,5
O/C = 1,2	45,8	3,3	2,5	10,3
O/C = 1	46,5	3,1	2,4	10,8
6 l/min, O/C = 2	41,2	3,2	2,3	9,1
O/C = 1,8	43,3	3,0	2,3	10,3
O/C = 1,6	43,7	4,0	3,1	13,1
O/C = 1,4	43,9	4,3	3,4	15,3
O/C = 1,2	45,8	3,3	2,7	13,7
O/C = 1	41,3	2,6	2,1	12,6
8 l/min, O/C = 2	38,7	2,5	1,9	9,7
O/C = 1,8	42,2	3,0	2,3	11,1
O/C = 1,6	41,4	3,3	2,6	12,3
O/C = 1,4	40,8	2,9	2,4	12,6
O/C = 1,2	41,6	4,3	3,6	17,0
O/C = 1	42,1	4,5	3,8	18,6
10 l/min, O/C = 2	36,5	3,1	2,4	10,6
O/C = 1,8	37,9	2,4	1,9	10,1
O/C = 1,6	38,8	2,4	1,9	10,9
O/C = 1,4	38,8	2,1	1,8	11,0
O/C = 1,2	38,4	2,1	1,8	11,9
O/C = 1	41,9	2,1	1,8	13,5

Der Brennstoff reagiert mit Sauerstoff mit verschiedenen O/C -Verhältnissen zum Synthesegas ($H_2 + CO$) in mol/min. Ein ähnlicher thermischer Wirkungsgrad wurde für $\eta(CH_{4, \text{gemittelt}}) = 38,86 \%$ sowie für $\eta(C_3H_{8, \text{gemittelt}}) = 38,35 \%$ erreicht, berechnet nach der Formel (4-34) (siehe Abbildung 4-33).

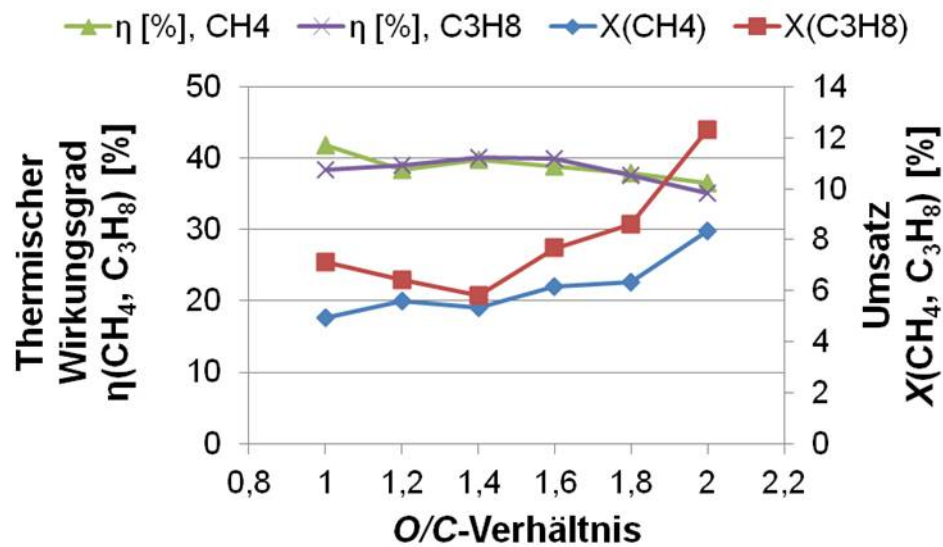


Abbildung 4-33: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für Methan und Propan mit einem Feedvolumenstrom = 10 l/min, berechnet nach der Gleichung (4-34).

Der so berechnete thermischen Wirkungsgrad η [%] für Methan und Propan ist mit Daten aus der Literatur für einen nicht-thermischen Plasmareformer aus der Abbildung 2-18 verglichen. Die vorliegenden Ergebnisse entsprechen Ergebnissen von Lichtbogen-Verfahren (0,49 % bis 79 % nach Petitpas et al. [104]).

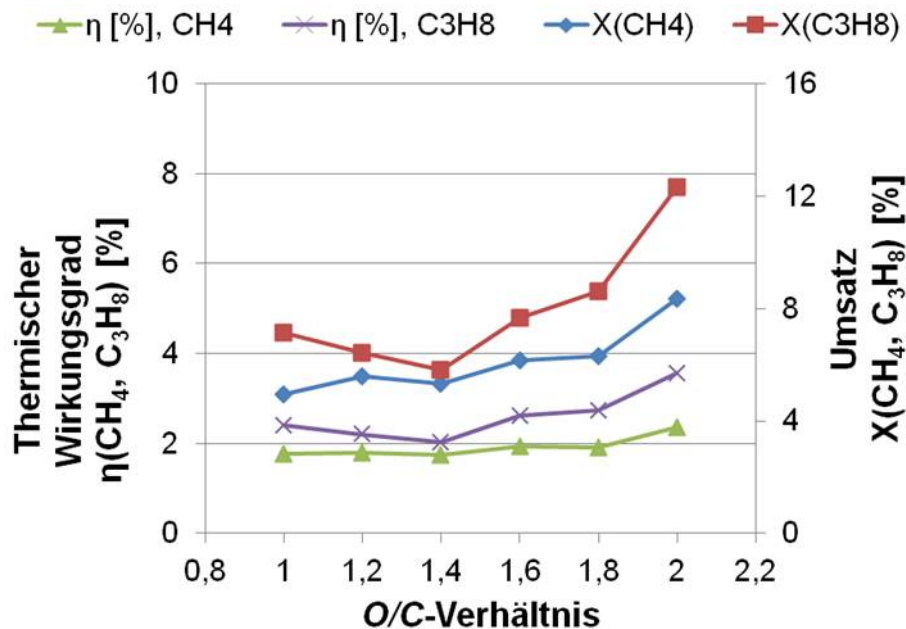


Abbildung 4-34: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für Methan und Propan mit einem Feedvolumenstrom = 10 l/min, berechnet nach der Gleichung (4-37).

Weiterhin ist die Arbeit von Petitpas et al. [104] der Auffassung, dass das alles produzierte CO und noch H_2 dann durch eine nachfolgende Wassergas-Shift-Reaktion umgewandelt wird, siehe Gleichung (2-2). Deshalb

berücksichtigen sie das erzeugte CO und der thermische Wirkungsgrad wird nach der Gleichung (4-35) berechnet. Die Ergebnisse sind entsprechend in Abbildung 4-34 dargestellt. So der thermische Wirkungsgrad berechnet nach der Gleichung (4-35), beträgt jeweils $\eta(\text{CH}_{4,\text{gemittelt}}) = 2 \%$ sowie für $\eta(\text{C}_3\text{H}_{8,\text{gemittelt}}) = 3 \%$. Gemäß Gleichung (4-36) beträgt der thermische Wirkungsgrad für $\eta(\text{CH}_{4,\text{gemittelt}}) = 11 \%$ und für $\eta(\text{C}_3\text{H}_{8,\text{gemittelt}}) = 20 \%$.

Verbrauchte Energiedichte (CED = Consumed energy density)

Die verbrauchte Energiedichte (CED) oder sogenannte spezifische Energiedichte [293] für den miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer, der bei der Umwandlung von Brennstoffen eingesetzt wird, wird wie folgt definiert:

$$CED[kJ/L] = \frac{\text{Elektrische Leistung (kW)}}{\text{Feedvolumenstrom (L/s)}} \quad (4-39)$$

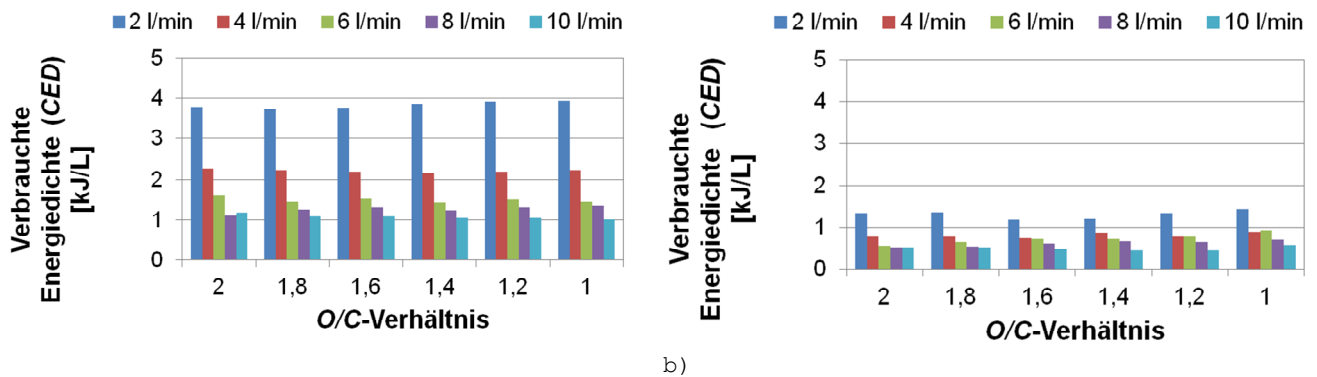
hier ist CED [kJ/L] die verbrauchte Energiedichte des Plasmareformers, die elektrische Leistung [kW]. Das ist die Leistung des Plasmagenerators (Streifeldtransformator) dividiert durch den totalen Feedvolumenstrom [L/s] im Plasmareaktor. Die gemessene elektrischen Leistungen (Eingangsplasmaenergie) im miniaturisierten GlidArc® Reformer sind in Tabelle 4.4 für Methan und Propan bei unterschiedlichen Feedvolumenströme (2-10 l/min; O/C = 2-1) zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Gemessene elektrischen Leistungen im miniaturisierten GlidArc® Reformer für Methan und Propan.

Methan						
Feedvolumenstrom [l/min]	O/C = 2 P [W]	O/C = 1,8 P [W]	O/C = 1,6 P [W]	O/C = 1,4 P [W]	O/C = 1,2 P [W]	O/C = 1 P [W]
2	126,2	124,3	126,5	128,8	130,43	131,24
4	151,3	149,4	146,7	144,1	146,23	148,67
6	159,5	145,0	152,0	142,5	151,3	145,2
8	146,9	168,3	174,2	165,4	174,0	179,5
10	195,6	179,1	180,0	175,0	175,0	168,3

Propan						
Feedvolumenstrom [l/min]	O/C = 2 P [W]	O/C = 1,8 P [W]	O/C = 1,6 P [W]	O/C = 1,4 P [W]	O/C = 1,2 P [W]	O/C = 1 P [W]
2	43,6	44,7	39,2	40,0	43,5	46,9
4	51,6	51,2	49,6	57,4	51,5	58,7
6	55,1	63,6	71,7	71,3	77,2	90,6
8	66,8	71,6	80,5	88,3	86,6	94,6
10	85,0	84,5	79,4	72,7	72,3	94,9

Abbildung 4-35 zeigt die verbrauchte Energiedichte im Fall von Methan-Umsatz für die untersuchten Feedvolumenströme (2 bis 10 l/min) in Abhängigkeit von den unterschiedlichen O/C-Verhältnissen. Die CED nimmt mit der Erhöhung der gesamten Feedvolumenströme von 2 bis 10 l/min ab, bleibt aber bei den unterschiedlichen O/C-Verhältnissen nahezu konstant. Zur Herstellung von Wasserstoff oder um die C-H und C-C Verbindungen zu cracken, ist der Bedarf an Energie für die untersuchten Kohlenwasserstoff-Moleküle unterschiedlich. Im Fall von Propan ist die CED relativ kleiner als bei Methan, weil die Bindungsenergie von C-H höher als für C-C Verbindung ist. Die Lichtbogenentladung zwischen den Plattenelektroden verbindet die Vorteile der Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsprozessierung, die zu einem niedrigen Stromverbrauch führen kann [284, 294].



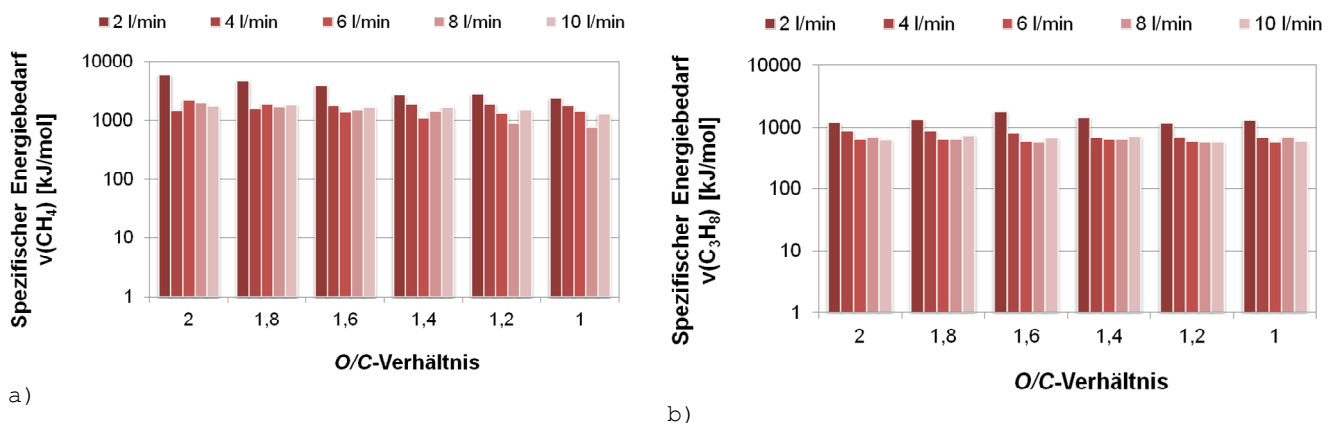
a)
Abbildung 4-35: Verbauchte Energiedichte (CED) für (a) Methan und (b) Propan.

Spezifischer Energiebedarf (v = Specific energy requirement)

Der spezifische Energiebedarf wird wie folgt definiert [104] und die Literaturdaten dazu findet man in Abbildung 2-19 in logarithmischer Darstellung.

$$v \text{ [kJ/mol]} = \frac{\text{Eingangsplasmaenergie}}{(H_2 + CO)_{\text{hergestellt}}} \quad (4-40)$$

Dieser Wert beschreibt die notwendige elektrische Leistung des Plasmas, die für die Produktion von einem Mol H_2 und unter der Berücksichtigung der erzeugten CO erforderlich ist. Der spezifische Energiebedarf von Methan und Propan bei verschiedenen O/C-Verhältnissen wird verglichen. Die spezifischen Energiebedarfe aus der vorliegenden Arbeit liegen im Bereich von 767 bis 6063 kJ/mol für Methan und für Propan zwischen 580 bis 1834 kJ/mol (siehe Abbildung 4-36). Diese Daten werden mit den Daten aus der Arbeit von Petitpas et al. [104] verglichen. Für nicht-thermische Plasmaverfahren ergeben sich Werte von 3,8 bis zu 6907 kJ/mol (siehe Abbildung 2-19). Energiebedarf beschreibt, wie gut die Wärme, die durch das Plasma freigesetzt wird, noch in die Plasmareformierung verwendet wird [104].



a)
Abbildung 4-36: Spezifischer Energiebedarf für (a) Methan und (b) Propan.

4.3.2. Propan

Einfluss des Feedvolumenstromes

Um die Wirkung der Verweilzeit auf den Propan-Umsatz und auf die Produktselektivität zu beobachten, wurde der gesamte Feedvolumenstrom von 2 bis 10 l/min variiert. Die Messung wurde unter Verwendung eines O/C-Verhältnis von 1,6 und eine konstante Spannung des Geräts von $U_g = 4,6$ kV durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-37 dargestellt. Im Vergleich zum Methan steigt der Propan-Umsatz mit

der Erhöhung der Feedvolumenströme mit einem maximalen Umsatz $X(\text{C}_3\text{H}_8) = 12\%$ beim Feedvolumenstrom von 6 l/min und danach nimmt der Propan-Umsatz leicht ab. In diesem Fall wurde ein Umsatz von $X(\text{C}_3\text{H}_8) = 8\%$ bei einem Feedvolumenstrom von 10 l/min erreicht, während der Methan-Umsatz bei gleichen Betriebsbedingungen bei 6 % lag (siehe Abbildung 4-25).

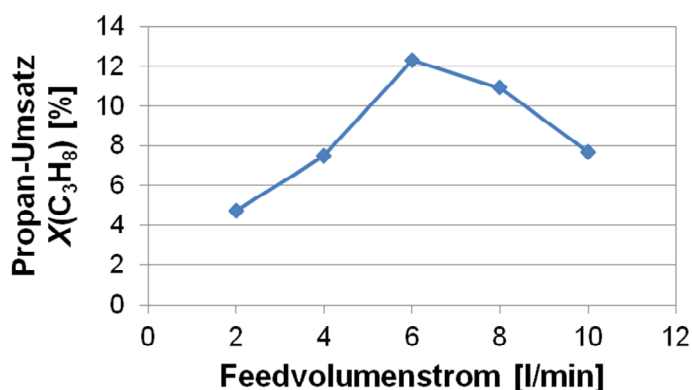


Abbildung 4-37: Propan-Umsatz in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).

Die Produktselektivität für Propan ist in der Abbildung 4-38 dargestellt. Im Vergleich zum Methan ist das Propan selektiver gegenüber C_2H_4 , C_2H_2 auch die Bildung von Methan wird beobachtet, die nach dem Reaktionsmechanismus von Barsan und Thyron ablaufen kann [295], wird:



Die Verweilzeit im Reaktor für die vollständige Reformierung reicht nicht aus. Auch die Zunahme der gesamten Feedvolumenströme von 2 bis 10 l/min und die erwartete Selektivität für die Crackreaktionen für Propan spielen eine Rolle und die Reaktionen verlaufen wie [296]:



Die Interpretation der möglichen Reaktionswege ist in Abbildung 4-39 für Propan in der vorliegenden Arbeit unter der Plasmareformierung vorgestellt. Die wichtigsten Produkte sind Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$), H_2O , CH_4 und C_2 -Produkten (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) und noch geringe Mengen an NO_x (NO , NO_2 , N_2O) und HNCO , CH_2O . Nach der Aufspaltung von Propan können die Reste mit O_2 -Molekülen oder Sauerstoffspezies und Stickstoff weiter zur Bildung von Nebenprodukten reagieren. Die ausgewählten und die detaillierten Reaktionen für Propan von 1 bis 43 zusammen mit den Daten über die Geschwindigkeitskonstante sind im Anhang A. 23 angegeben.

Tabelle 4.5 zeigt die Selektivitäten von H_2 und CO nach der Umwandlung von Methan und Propan in dem miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer. Der O_2 -Umsatz bleibt mit der Änderung der gesamten Feedvolumenströme von 2 bis 10 l/min für $O/C = 1,6$ gleich. Methan zeigt gegenüber Propan primär eine höhere Selektivität von H_2 und CO und das H_2/CO ist in den beiden Fällen relativ konstant. Das H_2/CO -Verhältnis für CH_4 liegt durchschnittlich bei $\approx 1,55$ und das von Propan liegt durchschnittlich bei $\approx 1,02$. Dies war auch durch die kurze Verweilzeit im Reaktor zu erwarten (siehe Abbildungen 4-25 und 4-37).

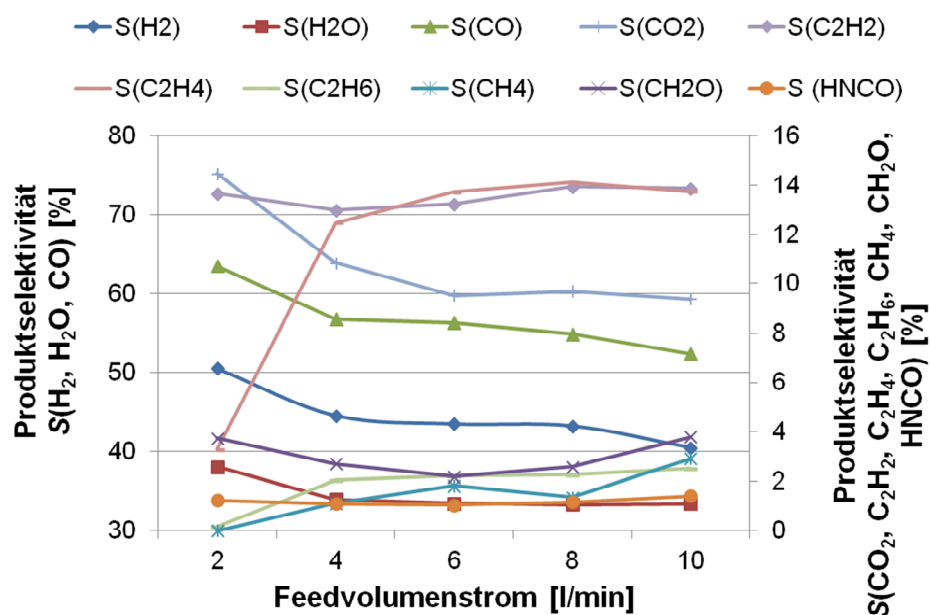


Abbildung 4-38: Produktselektivität für Propan bei unterschiedlichen Feedvolumenströmen (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).

Tabelle 4.5: Einfluss der gesamten Feedvolumenströme (2-10 l/min; $O/C = 1,6$) auf die Produktselektivität für Methan und Propan im Vergleich.

Methan					
Feedvolumenstrom [l/min]	Umsatz CH_4	Umsatz O_2	Selektivität H_2	Selektivität CO	H_2/CO
2	8	7	52	70	1,60
4	10	4	49	69	1,50
6	9	8	52	68	1,52
8	8	7	51	66	1,58
10	6	5	51	67	1,56

Propan					
Feedvolumenstrom [l/min]	Umsatz C_3H_8	Umsatz O_2	Selektivität H_2	Selektivität CO	H_2/CO
2	5	5	51	63	1,02
4	7	8	45	57	1,00
6	12	10	43	56	1,00
8	11	9	43	55	1,02
10	8	6	40	52	1,02

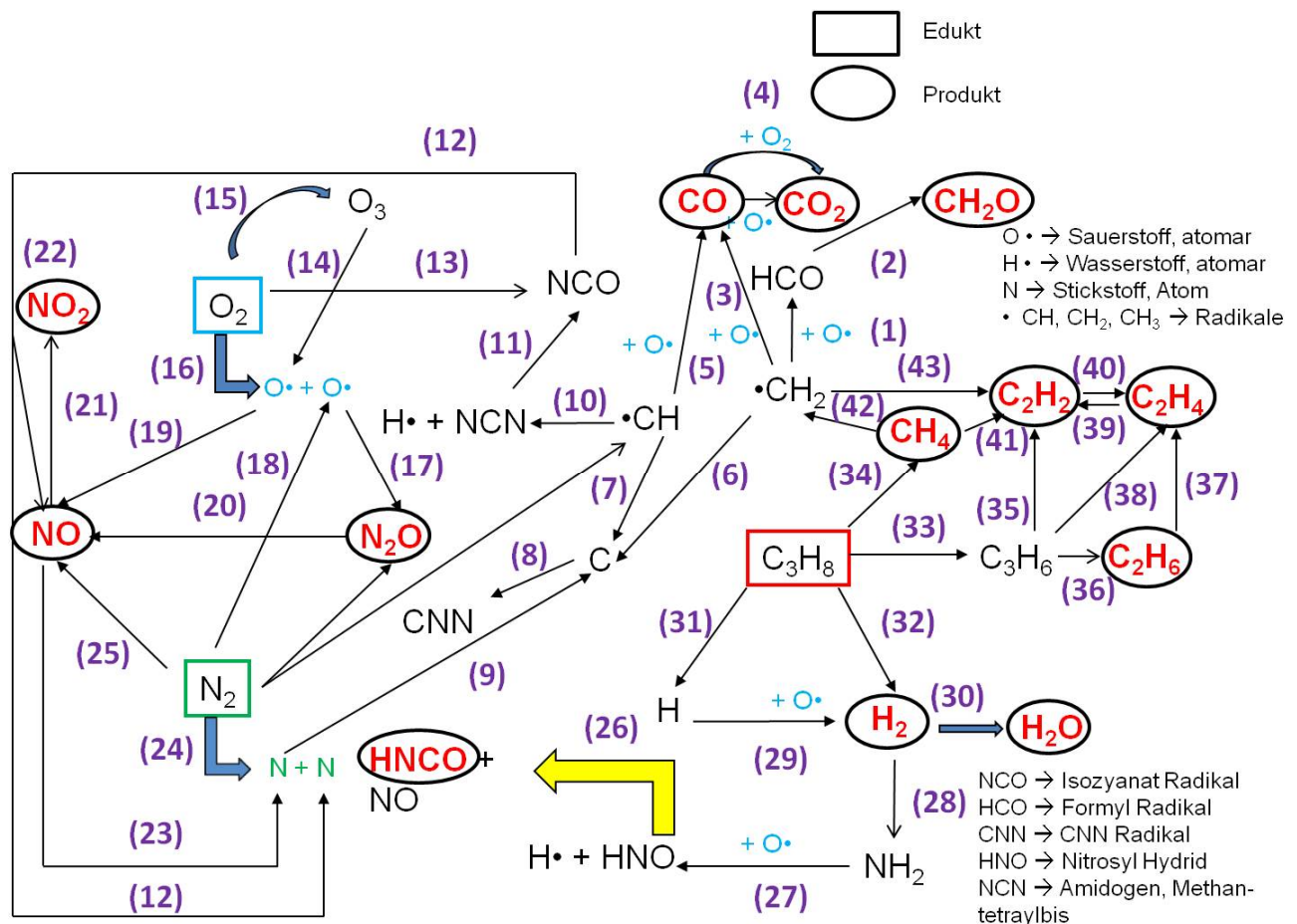


Abbildung 4-39: Reaktionswege von Propan nach der Plasmareformierung.

Einfluss der Feedzusammensetzung (O/C-Verhältnis) auf das H₂/CO-Verhältnis und auf die Selektivität

Abbildung 4-40 zeigt die Ergebnisse für das Verhältnis von H₂/CO nach der Plasmabehandlung von Propan, wobei sich dieses Verhältnis mit der Abnahme des O/C-Verhältnis von 2 auf 1 erhöht. Die partielle Oxidation ist die bevorzugte Reaktion. Ein maximales Verhältnis von H₂/CO ≈ 1.52 wurde bei einem Feedvolumenstrom von 8 l/min erreicht.

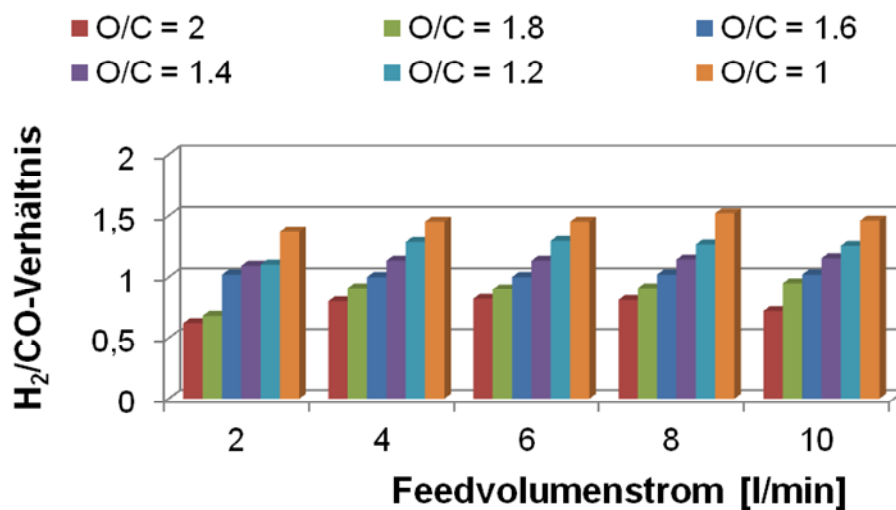


Abbildung 4-40: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C-Verhältnis) für Propan.

Abbildung 4-41 zeigt den Effekt der Feedzusammensetzung für Propan auf die Produktselektivität. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass mit dem abnehmenden O/C -Verhältnis von 2 auf 1 die Selektivität zum Synthesegas (H_2+CO) sehr hoch ist und ansteigt. Die Mengen an CO_2 und H_2O nehmen in der gleichen Ordnung ab und die Bildung der C_2 -Komponenten (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) nimmt zu. Diese Zunahme ist im Vergleich zur Plasmareformierung von Methan höher. Beispielsweise bildet sich bei denselben Betriebsparametern von $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 2 l/min mehr C_2H_2 von ca. 22 % im Vergleich zur Plasmareformierung von Methan, bei der die Selektivität von C_2H_2 bei ca. 19 % lag. Die Bildung von C_2H_6 bei Methan ist höher als bei Propan, nämlich um 3,26 %. Die Reihenfolge ist für Propan $S(\Sigma C_2\text{-Kom.}) = S(C_2H_2) > S(C_2H_4) > S(C_2H_6)$ mit jeweils einem Prozentsatz von 21,66 %, 4,92 % und 0,43 % im Vergleich zum Methan in derselben Reihenfolge $S(\Sigma C_2\text{-Kom.}) = S(C_2H_2) > S(C_2H_4) > S(C_2H_6)$, aber jeweils mit 18,77 %, 3,97 % und 3,69 % für C_2H_6 . Die Plasmareformierung von Propan ist selektiver zu C_2H_2 und C_2H_4 als die von Methan. Abbildung 4-41 zeigt noch die Bildung von Methan mit $S(CH_4) = 2,01$ % und sehr hohe Werte von $HNCO$ von 1,59 % und CH_2O = 2,41 %, die deutlich höher als bei Methan waren. Für das Verhältnis von $O/C = 1$ und einen Feedvolumenstrom von 2 l/min für Methan sind die Anteile für die Selektivitäten von $HNCO$ und CH_2O , wie folgt: 0,40 % und 1,02 % (siehe Abbildung 4-28).

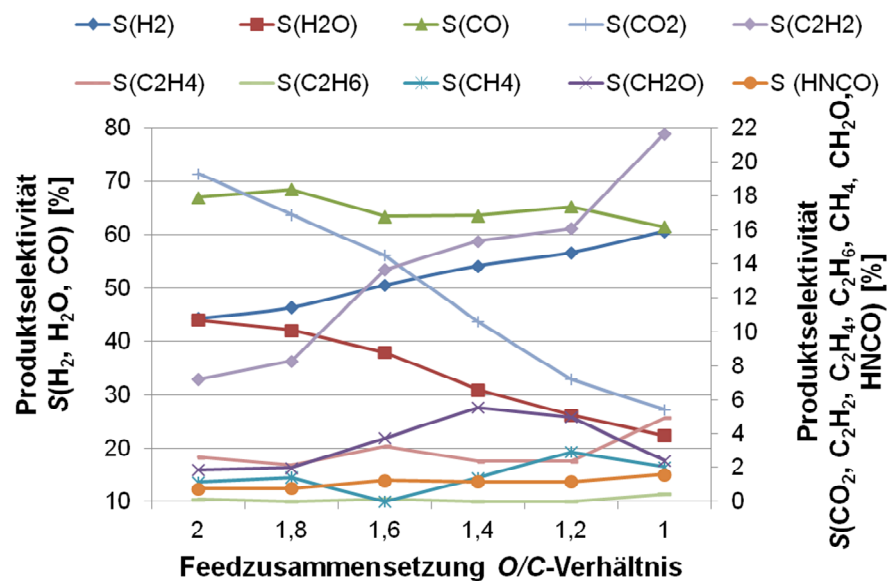


Abbildung 4-41: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 2 l/min).

Mit der Erhöhung des Feedvolumenstroms von 2 auf 4 l/min wurde eine leichte Abnahme der Selektivitäten von CO , H_2 , CO_2 und H_2O beobachtet und eine etwas höhere Selektivität bei den Summe der C_2 -Komponenten (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) von 27,01 % auf 35,73 % für $O/C = 1$ (siehe Abbildung 4-42). Die Selektivität von C_2H_2 nimmt ab und die von C_2H_4 und C_2H_6 nehmen jeweils von 4,92 % auf 14,38 % und von 0,43 % auf 2,08 % zu. Die Selektivität bei niedrigem Volumenstrom verhält sich ebenso (siehe Abbildung 4-41). Lediglich die Selektivität für Methan ist etwa höher als die für $HNCO$ und CH_2O . Der Grund dafür ist die hohe Verweilzeit und die niedrige Verbrauchsenergiedichte für Propan (siehe Abbildung 4-35 b).

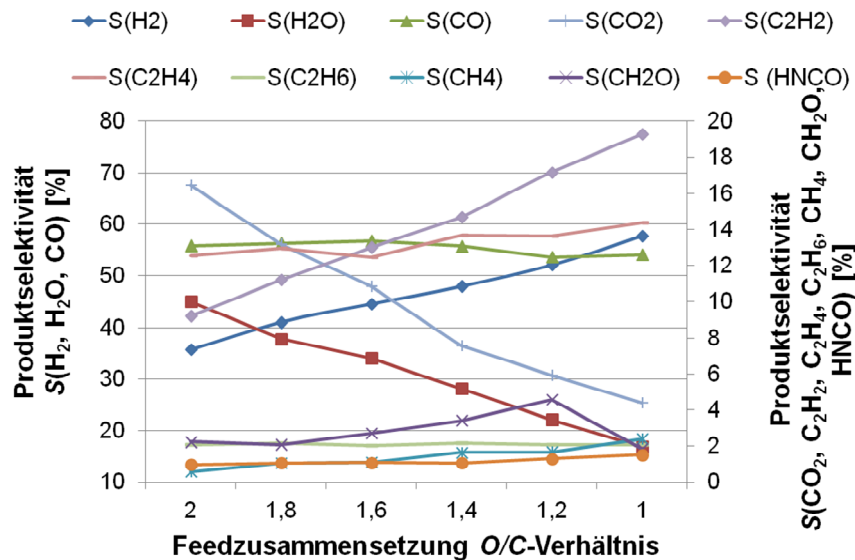


Abbildung 4-42: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 4 l/min).

Bei einem Feedvolumenstrom = 6 l/min zeigt sich keine große Änderung bei den Selektivitäten von H_2 , CO , CO_2 , H_2O und C_2 -Komponenten (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), die fast gleich geblieben sind. Allerdings steigt die Selektivität von Methan erkennbar von 2,41 % auf 3,60 % für $O/C = 1$ (siehe Abbildung 4-43). Die Selektivität von CH_2O nimmt mit den abnehmenden O/C -Verhältnissen von 2 auf 1 von 2,38 % auf 1,76 % ab und die von $HNCO$ steigt von 0,99 % auf 1,61 % im selben untersuchten Bereich.

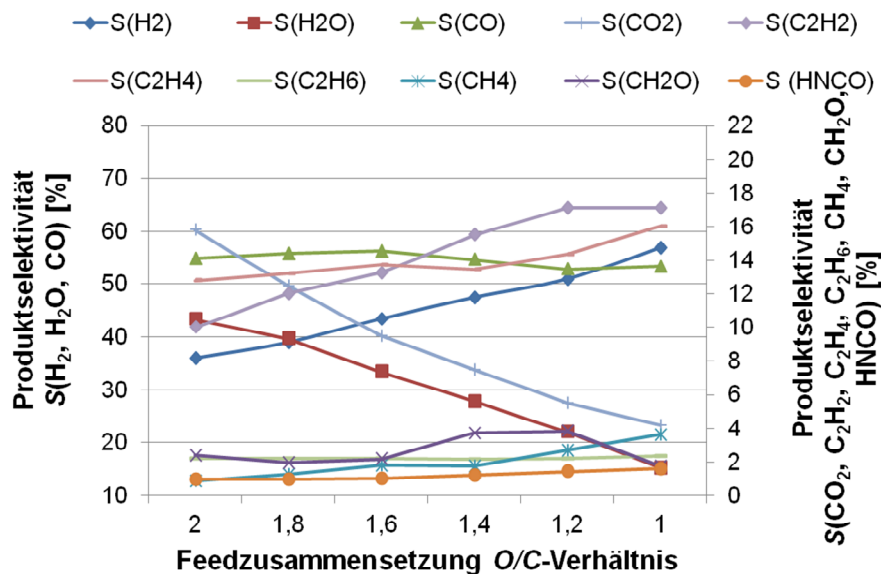


Abbildung 4-43: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 6 l/min).

Bei einem Feedvolumenstrom von 8 l/min steigen die C_2 -Komponenten (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) um 4,55 % und die Selektivität von H_2 um 1,4 % (siehe Abbildung 4-44). Es wurde noch eine leichte Schwankung bei den Selektivitäten von CH_4 , CH_2O und $HNCO$ beobachtet. Dies liegt daran, dass das Propan bei diesen Bedingungen unterschiedlich umgesetzt wird, wobei bei $O/C = 1$ der Propan-Umsatz nur 7,31 % beträgt und ein H_2/CO -Verhältnis von 1,52 erreicht wurde. In diesem Fall fallen die Selektivitäten in der Reihenfolge $S(CH_2O) > S(HNCO) > S(CH_4)$. Es bildet sich eindeutig mehr an CH_2O und $HNCO$ als CH_4 im Vergleich zu den oben untersuchten Bedingungen, bei denen das Experiment eine stärkere Bildung von Methan (3,60 %) gezeigt hat. (siehe Abbildung 4-43).

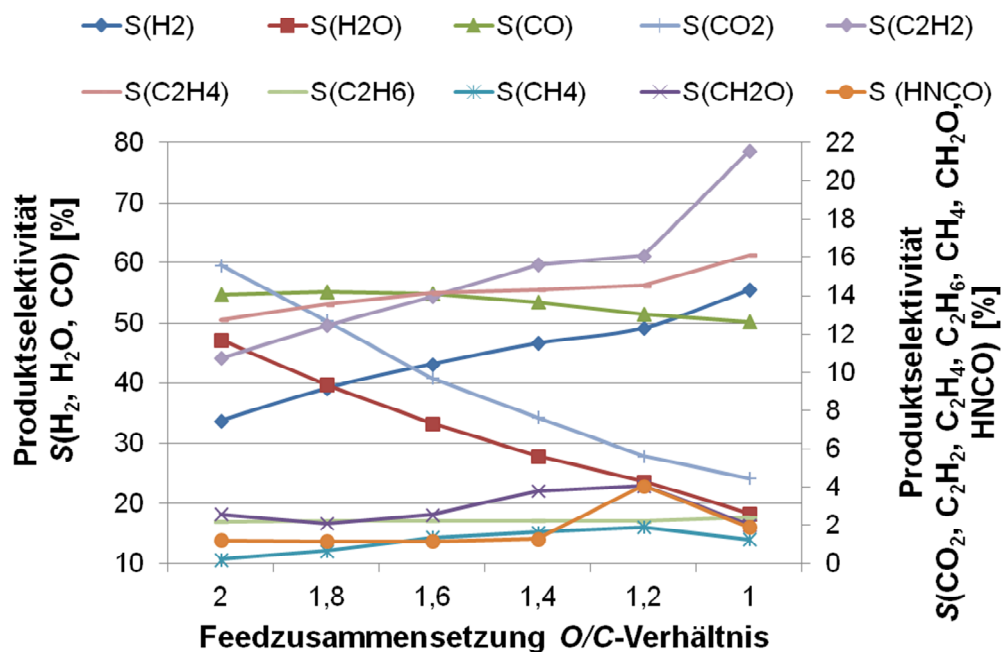


Abbildung 4-44: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 8 l/min).

Der Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität bei einem Feedvolumenstrom von 10 l/min ist in der Abbildung 4-45 dargestellt. Die erhaltenden Selektivitäten sind entsprechend für das $O/C = 1$ in der Reihenfolge $S(H_2) > S(CO) > S(\sum C_2\text{-Kom.}) > S(H_2O) > S(CO_2)$ angegeben und es zeigt sich eine noch höhere Selektivität von Methan als CH_2O und $HNCO$, die in diesem Bereich ebenfalls abnehmen. Die Selektivität von Methan ist 4,73 % und die der anderen zwei 1,94 % und 1,65 %. Eine deutliche Zunahme bei der Selektivität von CH_4 mit der Abnahme von O/C -Verhältnis von 0,31 % auf 4,73 % wird beobachtet (siehe Abbildung 4-45). Die Ergebnisse von Propan für den thermischen Wirkungsgrad η [%] sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

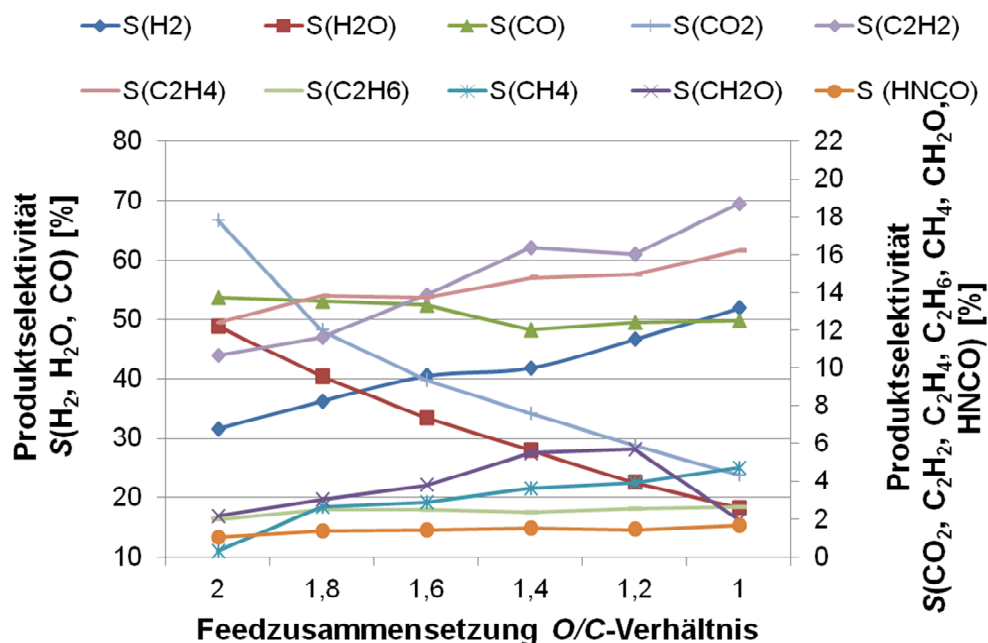


Abbildung 4-45: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 10 l/min).

Tabelle 4.6: Thermischer Wirkungsgrad η [%] für Propan nach der Plasmareformierung.

Brennstoff-Propan		Thermischer Wirkungsgrad η [%]			
Betriebsparameter	Formel (4-34)	Formel (4-36)	Formel (4-37)	Formel (4-38)	
2 l/min, $O/C = 2$	37,1	5,4	3,9	13,9	
$O/C = 1,8$	43,6	4,7	3,5	13,8	
$O/C = 1,6$	55,3	2,6	2,0	11,4	
$O/C = 1,4$	48,7	3,0	2,4	13,1	
$O/C = 1,2$	51,3	3,6	2,8	15,5	
$O/C = 1$	6,3	2,0	1,7	4,8	
4 l/min, $O/C = 2$	43,9	4,4	3,5	17,6	
$O/C = 1,8$	42,3	4,0	3,2	17,4	
$O/C = 1,6$	50,5	3,8	3,1	19,6	
$O/C = 1,4$	42,0	4,6	3,8	19,9	
$O/C = 1,2$	44,2	3,5	3,0	20,1	
$O/C = 1$	8,8	3,4	2,9	7,1	
6 l/min, $O/C = 2$	46,4	4,5	3,7	21,8	
$O/C = 1,8$	40,7	4,7	3,9	20,6	
$O/C = 1,6$	40,8	5,0	4,2	21,1	
$O/C = 1,4$	43,0	4,2	3,5	21,0	
$O/C = 1,2$	41,4	4,2	3,6	21,4	
$O/C = 1$	39,0	4,4	3,7	20,7	
8 l/min, $O/C = 2$	45,2	3,7	3,1	20,3	
$O/C = 1,8$	40,8	4,0	3,4	20,6	
$O/C = 1,6$	40,5	4,4	3,7	21,4	
$O/C = 1,4$	40,8	4,0	3,3	20,5	
$O/C = 1,2$	40,0	3,8	3,2	21,3	
$O/C = 1$	38,5	2,8	2,4	18,8	
10 l/min, $O/C = 2$	35,1	4,3	3,6	19,2	
$O/C = 1,8$	37,6	3,2	2,7	18,2	
$O/C = 1,6$	39,9	3,1	2,6	19,7	
$O/C = 1,4$	40,1	2,3	2,0	18,9	
$O/C = 1,2$	39,0	2,5	2,2	20,9	
$O/C = 1$	38,4	2,7	2,4	20,5	

4.3.3. n-Undecan als Modellsubstanz für Diesel

Weiterhin wurden bei der Plasmareformierung höhermolekulare Feedmoleküle von n-Undecan als Modellsubstanz für Diesel im miniaturisierten Plasmareformer untersucht. Die Plasmabehandlung zeigte einen vollständigen Umsatz von n-Undecan und es wurden nur Mengen an CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 und H_2 gemessen (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Selektivitäten für n-Undecan ($O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min).

$S(\text{CH}_4)$ [%]	$S(\text{CO})$ [%]	$S(\text{CO}_2)$ [%]	$S(\text{C}_2\text{H}_6)$ [%]	$S(\text{H}_2)$ [%]
7,79	1,97	1,82	88,43	14,96

Tabelle 4.8 zeigt einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Brennstoffen angewendet in dem miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer zusammen mit der verbrauchten Energiedichte (CED), die gemessene Leistung an den Elektroden und das H_2/CO -Verhältnis für die untersuchten Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ mit einem Feedvolumenstrom von 2 l/min. Die verbrauchte Energiedichte nimmt mit dem

steigenden Kohlenstoff in der Verbindung von Methan, Propan und n-Undecan ab und dementsprechend nimmt auch die Leistung an den Elektroden ab. Das höchste H_2/CO -Verhältnis wurde bei Undecan erreicht und nimmt in folgender Reihenfolge ab: n-Undecan ($C_{11}H_{24}$) > Methan (CH_4) > Propan (C_3H_8) (siehe Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Vergleich zwischen den unterschiedlichen Brennstoffen (P , CED und H_2/CO) für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ mit einem Feedvolumenstrom = 2 l/min.

	P [W]	CED [kJ/L]	H_2/CO
Methan (CH_4)	126,19	3,786	1,33
Propan (C_3H_8)	43,58	1,307	0,62
n-Undecan ($C_{11}H_{24}$)	40,62	1,218	13,26

Abbildung 4-46 zeigt den Vergleich zwischen dem Umsatz und dem thermischen Wirkungsgrad für den Reformer für die untersuchten Brennstoffe in der vorliegenden Arbeit mit einem Feedvolumenstrom von 2 l/min und $O/C = 2$. Mit erhöhter Kohlenstoffmenge steigt bei den untersuchten Brennstoffen entsprechend der Umsatz X [%] von 6 % bis zu einem vollständigen Umsatz im Fall von n-Undecan. Zur gleichen Zeit nimmt der thermische Wirkungsgrad η [%] für den Plasmareformer, wie folgt $\eta(CH_4) = 53,74 \% > \eta(C_3H_8) = 37,10 \% > \eta(C_{11}H_{24}) = 0,94 \%$ ab, berechnet nach der Gleichung (4-34).

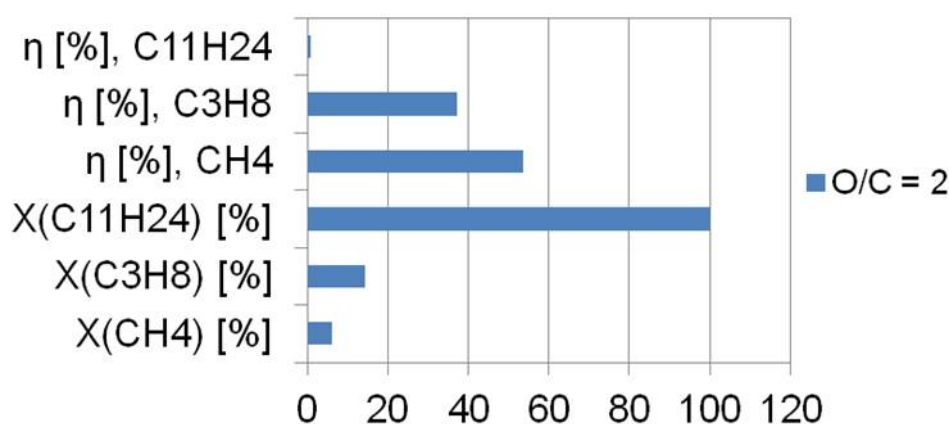


Abbildung 4-46: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für die untersuchten Brennstoffe mit einem Feedvolumenstrom = 2 l/min und $O/C = 2$.

4.4. Katalysatorcharakterisierung

Im folgenden Kapitel werden alle Ergebnisse bezüglich der Charakterisierung der hergestellten Katalysatorproben dargestellt. Zur Ermittlung der Morphologie sowie der spezifischen Oberflächen wurden Techniken wie die Rasterelektronenmikroskopie und die N_2 -Physisorption verwendet, die bereits im Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 erläutert wurden. Zur Untersuchung der Kristallstrukturanalyse wurden XRD -Messungen herangezogen. Die temperaturprogrammierten Reduktions- und Oxidationstechniken erlaubten, Aussagen über die Reduktions- und die Oxidationseigenschaften der hergestellten Katalysatoren zu ermitteln und später Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen beim autothermen Reformieren von Methan zu verdeutlichen.

4.4.1. Bestimmung der Nanopartikelgrösse und Morphologie des Katalysators

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) mittels REM

Zunächst wurden die nicht dotierten Katalysatoren nach der Methode von Pechini hergestellt, dann mittels der Rasterelektronmikroskopie in einer Vergrößerung von 1 : 40.000 untersucht. Die REM-Aufnahmen wurden nach der Kalzinierung der Proben bei 900 °C angefertigt. Die Untersuchung der $LaXO_3$ -Proben

($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) zeigt deutliche Unterschiede in der Morphologie und den Nanopartikelgrößen der Katalysatoren. Die entsprechenden *REM*-Aufnahmen sind in der Abbildung 4-47 dargestellt. Anhand dieser Untersuchungen konnte zunächst die relativ gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel (Teilchen) festgestellt werden. So weisen die Katalysatorpartikel im Fall von LaNiO_3 die Form von Würfeln im Vergleich zu den kugelförmigen LaCoO_3 sowie zu den agglomerierten LaMnO_3 , LaFeO_3 und LaCrO_3 Katalysatoren auf. Die Morphologie der Partikel kann die katalytischen Eigenschaften bei der autothermen Reformierung von Methan wesentlich beeinflussen. Eine Veränderung in der Partikelmorphologie ist mit der Änderung der spezifischen Oberflächen verbunden. Je größer das Korn und die Kristallgrößen sind, desto kleiner ist die spezifische Oberfläche (siehe Abschnitt 4.4.2), was gut mit der Beobachtungen aus der Arbeit von Tan [297] übereinstimmt.

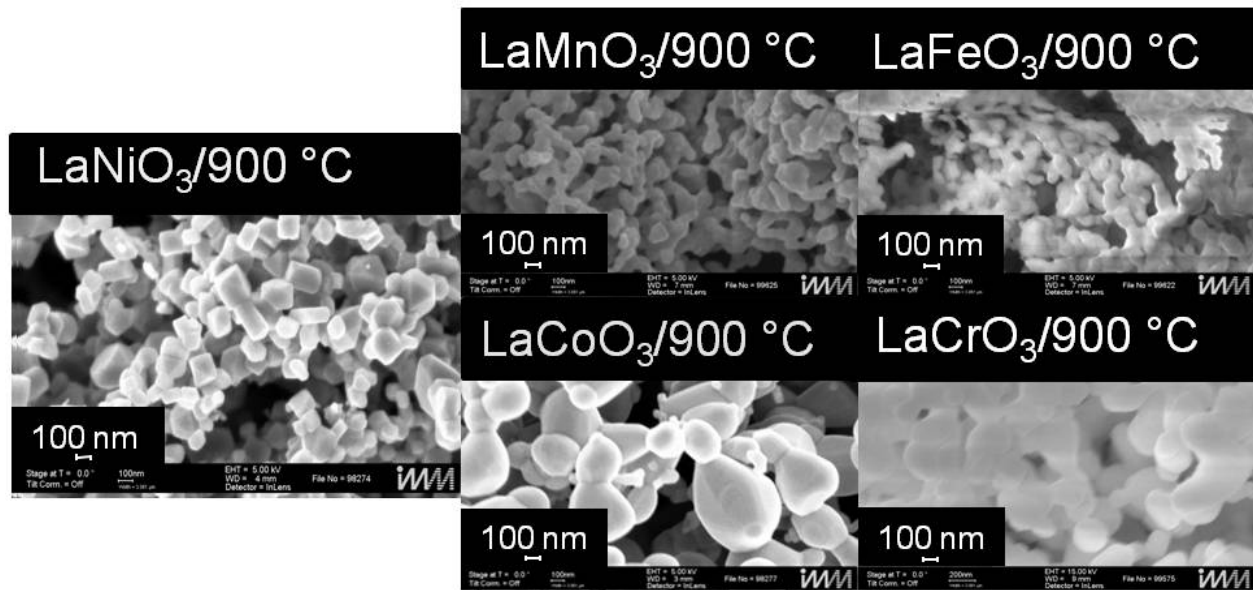
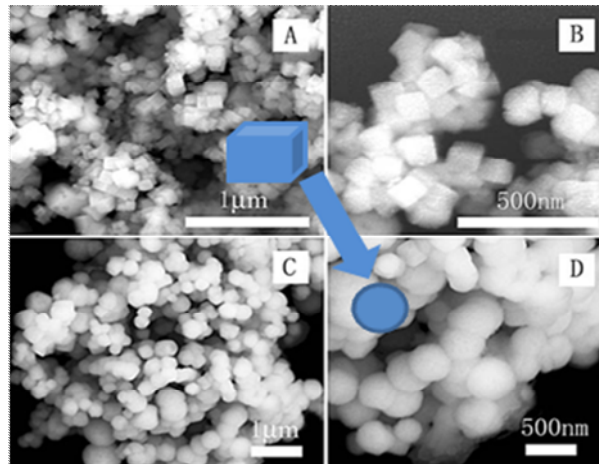


Abbildung 4-47: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (*REM*) von nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) kalziniert bei 900 °C.

Zum Beispiel wurde an einem System von BaZrO_3 von Zhou et al. [298, 299] die Entwicklung der Kornmorphologie, Größe und Form von überwiegend Würfeln zu einer Mischung aus Würfeln und Kugeln bis hin zum ausschließlichen Auftreten von Kugeln beobachtet. Ursache dafür sind die höheren Kalzinierungstemperaturen und die Kalzinierungsdauer. Andere Effekte haben auch großen Einfluss wie z.B. die Art des Salzes (NaOH/KOH ; NaCl/KCl ; NaNO_3 und $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$), die Zugabe von Tensiden, der Prekursor-Typ (beispielsweise BaC_2O_4 , ZrO_2 , usw.) und die Heizraten. Die Kontrolle der Form der Metalloxide ist von großer Bedeutung, weil diese einerseits die Struktur und andererseits die physikalischen Eigenschaften stark beeinflussen kann. Zu den wichtigsten Effekten gehört beispielsweise die Auswahl des Salzes, weil während der Syntheseverfahren die Löslichkeit und die Reaktionsfähigkeit mit dem Prekursortyp verbunden sind [298, 299]. Die Herstellung von überwiegend einkristallinen Bariumzirkonat-Teilchen (BaZrO_3) durch hohe Kalzinierungstemperaturen, langsame Abkühlgeschwindigkeiten und insgesamt lange Kalzinierungsdauer begünstigt. Eine kürzere Kalzinierungsdauer gekoppelt mit höheren Abkühlraten resultiert in der Herstellung von kleineren kubischen Teilchen [298, 299]. Dagegen erzeugen eine längere Kalzinierungsdauer und/oder langsamere Abkühlgeschwindigkeiten eine Umwandlung der Kristalle von Würfeln zu Kugeln und erzeugten normalerweise eine Mischung aus kubischen und sphärischen Partikeln. Die Erhöhung der Kalzinierungsdauer oder das Verlangsamen der Abkühlgeschwindigkeiten zur Bildung von größeren sphärischen Partikeln führen (siehe Abbildung 4-48). Die Stärke der Agglomeration hängt von der Größe der Teilchen ab, welche die Agglomerate bilden. Nimmt die Teilchengröße zu, nimmt die Festigkeit der Agglomerate ab [300].



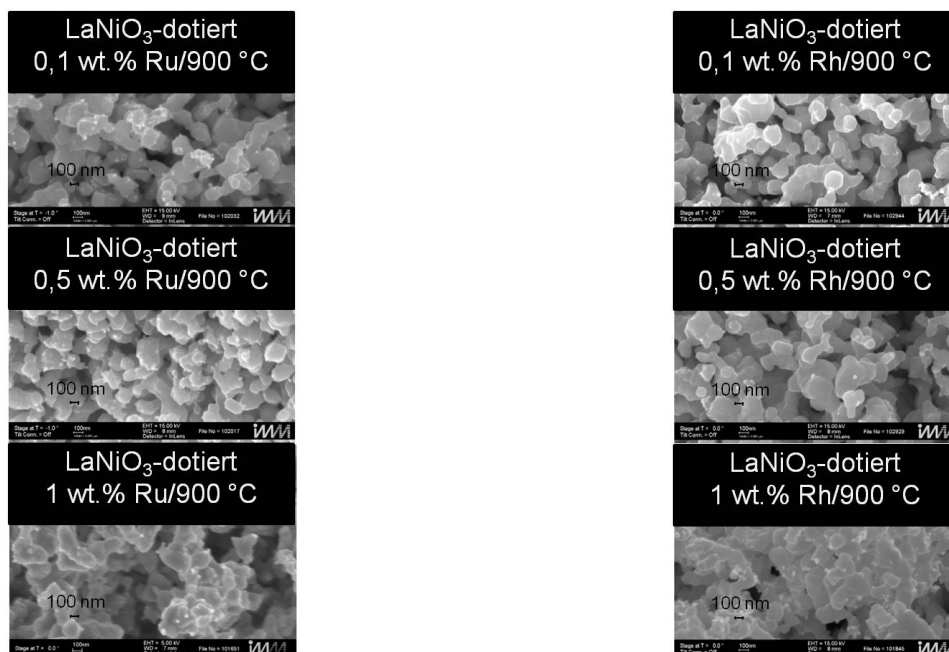
a)

b)

Abbildung 4-48: Nanopartikel von BaZrO_3 in Form von (a) Würfeln (A und B) und (b) Kugeln (C und D) nach Zhou et al. [298].

Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und $\text{La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels REM}$

Mittels *REM*-Untersuchung wurden weiterhin nach der Kalzinierung bei 900 °C die edelmetallhaltigen perovskitischen Katalysatoren charakterisiert. Die *REM*-Aufnahmen, die in der Abbildung 4-49 dargestellt sind, zeigen eine ähnliche Morphologie wie bei der Probe von LaNiO_3 . Zusätzlich sind auf der Oberfläche kleine Körner zu sehen, weil nach den *XRD*-Messungen bei den Proben eine geringe Menge an NiO neben LaNiO_3 detektiert wurde (siehe Abschnitt 4.4.3). Der Wert für die Korngrößen liegt im Bereich von etwa 185 nm bis 221 nm für die Probe dotiert mit Ru und jeweils im Bereich von 191 nm und 317 nm für die Proben dotiert mit Rh (berechnet unter Verwendung der Formel 4-46 im Unterkapitel 4.4.3). Die hergestellten Katalysatoren mittels Pechini-Verfahren und die Dotierung mit Edelmetallen (Ru und Rh) zeigen eine ähnlichen Kristallgrößen und eine homogene Mikrostruktur des Katalysators. Aufgrund den *REM*-Aufnahmen sieht man, dass die Dotierung von 0,1 wt.% bis 1 wt.% von Ru und Rh in der Struktur von LaNiO_3 keine sichtbare Auswirkung auf die Morphologie hat.

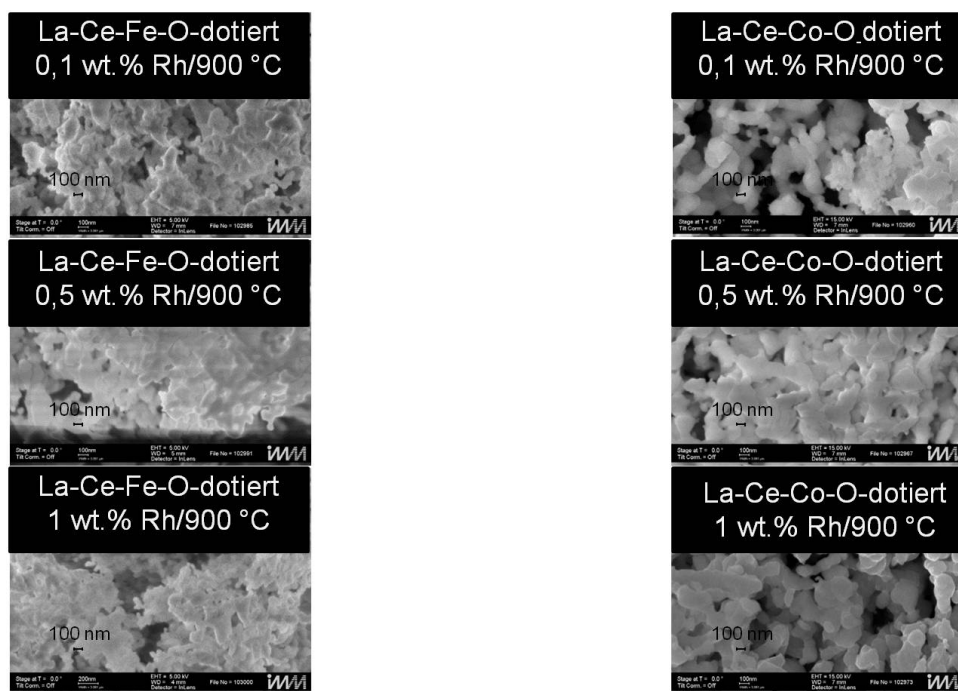


a)

b)

Abbildung 4-49: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (*REM*) von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren: (a) LaNiO_3 -dotiert mit Ru und (b) LaNiO_3 -dotiert mit Rh kalziniert bei 900 °C.

Die entsprechenden *REM*-Aufnahmen sind in der Abbildung 4-50 die edelmetallhaltigen Katalysatoren der Zusammensetzung La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit zu sehen. Die Partikelmorphologie unterscheidet sich dahingehend von LaNiO_3 -Proben dotiert mit Ru/Rh, dass die Kristallteilchen zusammengewachsen sind und kein signifikantes Wachstum der Partikelgrösse bei einer Kalzinierungstemperatur von 900 °C registriert wurde. Die *XRD*-Charakterisierung zeigt nicht nur die Bildung von reinen perovskitischen Phasen (LaFeO_3 und LaCoO_3), sondern auch von zusätzlichen Mischoxiden in Form von CeO_2 , Fe_2O_3 und Co_3O_4 (siehe Abschnitt 4.4.3).



a) b)
Abbildung 4-50: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (*REM*) von edelmetalldotierten Mischung von Oxiden und Perovskit: (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit Rh und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit Rh kalzinierter bei 900 °C.

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) mittels EDX

Die Elementaranalyse der Probe wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*EDX*) wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung auf der Katalysatoroberfläche durchgeführt. Die entsprechenden quantitativen Resultate sind in der Tabelle 4.9 angegeben. Die *EDX*-Ergebnisse zeigen, dass La, Metallionen (Ni, Mn, Fe, Co, Cr), und O in den synthetisierten Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) enthalten sind.

Tabelle 4.9: Elementgehalte der LaXO_3 ($X = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch *EDX*-Analyse.

Katalysator	La [wt.%]		Ni [wt.%]		Mn [wt.%]		Fe [wt.%]		Co [wt.%]		Cr [wt.%]		O [wt.%]	
	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.
LaNiO_3	56,6	60,2	23,9	23,3	-	-	-	-	-	-	-	-	19,5	16,6
LaMnO_3	57,4	60,5	-	-	22,7	19,7	-	-	-	-	-	-	19,8	19,8
LaFeO_3	57,2	63,3	-	-	-	-	23,0	15,9	-	-	-	-	19,8	20,8
LaCoO_3	56,5	57,5	-	-	-	-	-	-	24,0	23,8	-	-	19,5	18,7
LaCrO_3	58,1	67,4	-	-	-	-	-	-	-	-	21,8	13,4	20,1	19,1

n: nominaler Wert und e: experimenteller Wert

Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels EDX

Mittels *EDX*-Analyse wurden die Massengehalte der dotierten La/Ni Katalysatoren (Ru, Rh = 0,1 wt.% bis 1 wt.%) und der La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit mit assoziierten

Metallionen-Konzentrationen bestimmt und liegen nah den erwarteten Konzentrationen (siehe Tabelle 4.10 und Tabelle 4.11). Die *EDX*-Analyse zeigt in beiden Fällen Abweichungen von der erwünschten Dotierung von $\pm 0,2$ wt.% der Edelmetalle, wobei das *EDX*-System eine Auflösung von $\pm 0,5$ % hat (siehe Anhang A.16 b)) so dass es vorkommen kann, dass kleine Konzentrationen von 0,1 wt.% unter der Nachweisgrenze liegen (siehe Kapitel 3.2.1).

Tabelle 4.10: Elementgehalte der LaNiO_3 (Ru, Rh) Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch *EDX*-Analyse.

Katalysator	La [wt.%]		Ni [wt.%]		Ru [wt.%]		Rh [wt.%]		O [wt.%]	
	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.
LaNiO ₃ dotiert mit Ru										
0,1 wt.%	56,5	55,2	23,8	23,7	0,1	0,1	-	-	19,5	21,1
0,5 wt.%	56,4	54,5	23,4	22,3	0,7	0,6	-	-	19,5	22,7
1 wt.%	56,3	57,0	23,2	22,8	1	0,8	-	-	19,5	19,3
LaNiO ₃ dotiert mit Rh										
0,1 wt.%	56,5	57,9	23,8	23,3	-	-	0,1	-	19,5	18,8
0,5 wt.%	56,4	58,7	23,4	23,7	-	-	0,7	0,6	19,5	17,0
1 wt.%	56,3	57,3	23,2	23,2	-	-	1	0,9	19,5	18,6

n: nominaler Wert und e: experimenteller Wert

Tabelle 4.11: Elementgehalte der La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh als Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch *EDX*-Analyse.

Katalysator	La [wt.%]		Ce [wt.%]		Fe [wt.%]		Co [wt.%]		Rh [wt.%]		O [wt.%]	
	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.	n.	e.
La-Ce-Fe-O dotiert mit Rh												
0,1 wt.%	45,7	43,8	11,5	10,9	22,9	22,1	-	-	0,1	0,1	19,7	23,1
0,5 wt.%	45,6	44,0	11,5	11,2	22,6	21,8	-	-	0,5	0,4	19,7	22,6
1 wt.%	45,5	44,7	11,5	11,5	22,3	20,8	-	-	1,1	0,9	19,7	22,1
La-Ce-Co-O dotiert mit Rh												
0,1 wt.%	45,1	45,6	11,4	11,5	-	-	23,9	22,6	0,1	0,2	19,5	20,1
0,5 wt.%	45,1	44,9	11,4	11,7	-	-	23,6	22,5	0,5	0,6	19,5	20,3
1 wt.%	45,0	42,8	11,3	10,5	-	-	23,2	21,3	1	1	19,4	24,6

n: nominaler Wert und e: experimenteller Wert

4.4.2. Ermittlung der spezifischen Oberflächen

Die synthetisierten Proben wurden mit Hilfe des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen *BET*-Verfahrens zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche untersucht. Dafür wurden beispielsweise der Effekt der Kalzinierungstemperatur und der Dotierung mit Edelmetallen (0,1–1 wt.% Ru/Rh) auf die *BET*-Oberfläche untersucht.

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) mittels *BET*

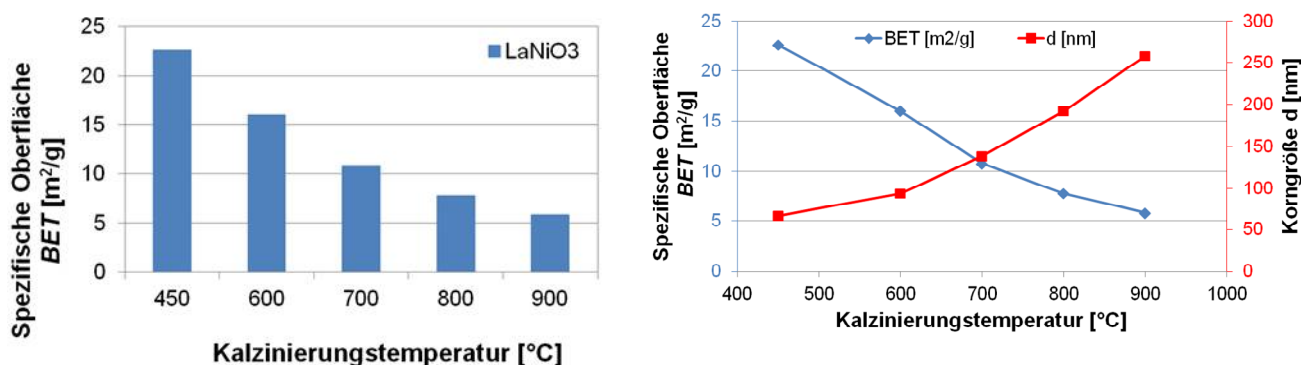
Abbildung 4-51 a) zeigt die *BET*-Oberflächen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei der Probe von LaNiO_3 . Wie man aus der Abbildung sieht, nimmt die spezifische Oberfläche mit höherer Kalzinierungstemperatur von 450 °C bis 900 °C ab. Nach der Herstellungsmethode wurden die pulverförmigen Katalysatoren nach der Synthese bei einem ersten Kalzinierungsschritt von 450 °C und anschließend bei den höheren Temperaturen im Bereich von 600 °C bis 900 °C bis zur Bildung der perovskitischen Phase weiter kalziniert. Die beobachtete Abnahme der *BET*-Oberfläche kann einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität und das Produktspektrum haben [301]. Aufgrund des Zusammensinterns der Teilchen während der Kalzinierung weisen die hergestellten Perovskite meist eine sehr kleine spezifische Oberfläche auf. Wird das Endprodukt anschließend gemahlen, kann die spezifische Oberfläche wieder deutlich erhöht werden. Der Mahlprozess bringt jedoch die Gefahr, dass das Produkt durch den Abrieb der Mahlkörper verunreinigt wird [302].

In dieser Arbeit wurden die Proben nicht gemahlen und der Zusammenhang zwischen der *BET*-Oberfläche und der Korngröße ist in Abbildung 4-51 b) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur dargestellt. In diesem Fall nimmt die Korngröße im Vergleich zur *BET*-Oberfläche aufgrund der Temperaturerhöhung zu. Die Erhöhung der Temperatur führt in der Tat in vielen Fällen zum Sintern. Der Zusammenhang ist

entsprechend in Abbildung 4-51 b) dargestellt. Für das in dieser Arbeit verwendete LaNiO_3 (900 °C) wird die spezifische Oberfläche zu ca. 6 m^2/g bestimmt und eine Korngröße (d) von 258 nm, berechnet nach der Formel (4-4). Die Korngröße stimmt sehr gut mit den *REM*-Aufnahmen überein (siehe Abbildung 4-47). Die Kristallkorngrößen wurden in diesem Fall gemäß der folgenden Gleichung (4-46) berechnet:

$$d = \frac{6}{S \cdot \rho} \cdot 10^3 \quad (4-46)$$

wobei S : spezifische Oberfläche ($BET = \text{m}^2/\text{g}$)
 ρ : Dichte der Perovskite ($\rho = 4 \text{ g}/\text{cm}^3$) [303].



a) Abbildung 4-51: (a) Effekt der Kalzinierungstemperatur auf die spezifischen Oberflächen des Katalysators und (b) der Zusammenhang zwischen der BET -Oberfläche und der Korngröße von LaNiO_3 .

Ein Vergleich zwischen der Pechini-Methode und anderen bekannten Herstellungsmethoden für perovskitische Katalysatoren ist in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Je nach Kalzinierungstemperatur und –dauer können unterschiedliche spezifische Oberflächen erzielt werden. Unsere Probe zeigt eine deutlich höhere BET -Oberfläche bei der hohen Kalzinierungstemperatur von 900 °C.

Tabelle 4.12: Spezifische Oberfläche von LaNiO_3 nach der Pechini-Methode im Vergleich zur anderen Herstellungsmethoden.

Synthesemethode	Kalzinierungstemperatur	BET [m^2/g]	Quelle
Pechini-Methode	900 °C/6h	5,81	*
Amorph Citrat-Methode	750 °C/4h	4,1	[178]
	1000 °C/4h	0,21	[304]
Sol-Gel Methode	750 °C/5h	3	[247]
Citrat-Methode	700 °C/3h	17,00	[305]
	850 °C/24h	2,70	[306]
Mitfällung-Methode	750 °C/5h	7,00	[247]
	900 °C/15h	4,5	[307]
	900 °C/-	2,4	[308]

* diese Arbeit

Die X -Kationen spielen in der perovskitischen Phase eine wesentliche Rolle im Hinblick auf die Aktivität des gesamten Katalysators durch die primären aktiven Zentren, während das Metall wie beispielsweise La einen Einfluss auf die Aktivität und die Stabilität des gesamten Mischoxides durch eine synergetische Interaktion mit dem ersten hat. Wie die Literatur zeigt, besitzen viele Übergangsmetalle entweder in dem Zustand des Elements oder des Oxides Aktivität für Verbrennungsreaktionen, so dass sie gute Katalysatoren auch für die autotherme Reformierung (kombinierte Partialoxidation und Dampfreformierung) sind [235].

Der Einfluss der X -Kationen auf die spezifische Oberfläche der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) ist in der Abbildung 4-52 dargestellt. Die spezifische Oberfläche nimmt in der Reihenfolge $\text{LaCoO}_3 < \text{LaCrO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{LaMnO}_3 < \text{LaFeO}_3$ zu. In dieser Arbeit wurde bei den nicht dotierten LaFeO_3 Katalysatoren in Abhängigkeit von der Korngröße eine maximale spezifische Oberfläche von ca. $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ($d = 118 \text{ nm}$) und eine min. spezifische Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ($d = 490 \text{ nm}$) bestimmt. Eine *REM*-Aufnahme (siehe Abbildung 4-47) zeigt den Zusammenhang zwischen der Korngröße und der spezifischen Oberfläche. Eine kleinere Korngröße entspricht größerer spezifischer Oberfläche.

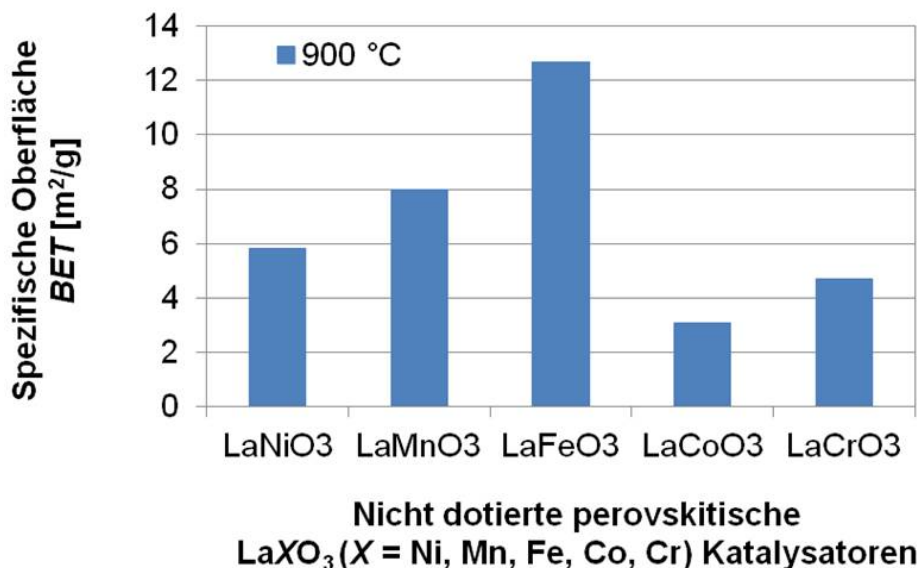


Abbildung 4-52: Effekt der Metallionen in LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) auf die spezifischen Oberflächen des Katalysators.

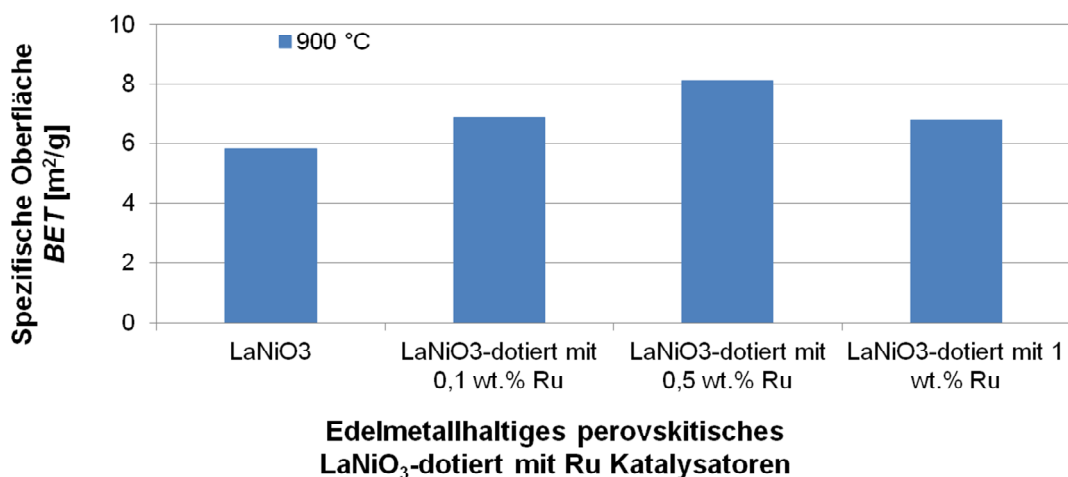
Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels BET

Zunächst wurde die Auswirkung der Dotierung mit Edelmetallen (Ru/Rh) auf die spezifischen Oberflächen in der Struktur von LaNiO_3 und weiterhin der Effekt bei der Substitution von Ce bei La mittels *BET*-Verfahren untersucht.

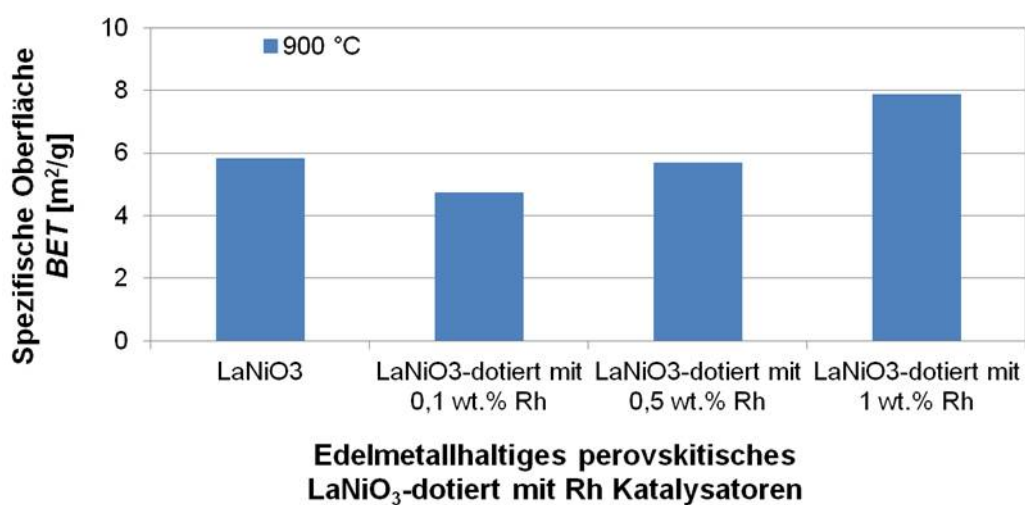
Die Abbildung 4-53 a) zeigt die spezifische Oberfläche von LaNiO_3 dotiert mit Ru, wobei die Konzentration von 0,1 bis 1 wt.% variiert wurde. Es zeigt sich eine leichte Erhöhung in den spezifischen Oberflächen des Katalysators, mit einer max. spezifischen Oberfläche bei der Dotierung mit 0,5 wt.% Ru. In diesem Fall liegt die höchste erzielte spezifische Oberfläche bei $8 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zum nicht dotierten LaNiO_3 ($\text{BET} \approx 6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Auch die LaNiO_3 -Katalysatoren dotiert mit Rh zeigen eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit der Zunahme des Gehaltes des dotierten Edelmetalls (siehe Abbildung 4-53 b)), obwohl die *XRD*-Analyse die gleichen LaNiO_3 Phase und eine geringe Menge von NiO in beiden Systemen (Ru/Rh, siehe Abbildung 4-56) aufweist. Die Probe von LaNiO_3 dotiert mit Rh zeigt eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Konzentration des Edelmetalls von 0,1 bis 1 wt.%. Die *REM*-Aufnahmen zeigen eine ähnliche Morphologie, wie bei den Ru-dotierten Proben und eine hohe Kristallinität der Rh-haltigen Proben (siehe Abbildung 4-49).

Die bestimmten spezifischen Oberflächen sind für die edelmetallhaltigen Katalysatoren von LaNiO_3 dotiert jeweils mit Ru und Rh in Tabelle 4.13 zusammengefasst und mit den bekannten Literaturdaten verglichen. Nach der Pechini-Methode hergestellte Katalysatoren zeigen wieder eine höhere spezifische Oberfläche bei hoher Kalzinierungstemperatur von 900 °C im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden, auch wenn eine Dotierung mit Ru oder Rh erfolgt.



a)



b)

Abbildung 4-53: Effekt der Dotierung von LaNiO₃ mit (a) Ru und (b) Rh auf die spezifische Oberfläche.

Tabelle 4.13: Spezifische Oberflächen edelmetallhaltiger LaNiO₃ Katalysatoren dotiert mit Ru und Rh.

Synthesemethode	Kalzinierungstemperatur	Katalysator	BET [m ² /g]	Quelle
Pechini-Methode	900 °C/6h	LaNiO ₃	5,81	*
		0,1 wt.% Ru/LaNiO ₃	6,9	*
		0,5 wt.% Ru/LaNiO ₃	8,1	*
		1 wt.% Ru/LaNiO ₃	6,8	*
Citrat-Methode	-	LaRu _{0,8} Ni _{0,2} O ₃	9	[235]
Sol-Gel Methode	750 °C/5h	LaNi _{0,95} Rh _{0,05} O ₃	4,00	[247]
Mitfällung-Methode	750 °C/5h	LaNi _{0,95} Rh _{0,05} O ₃	8,00	[247]
Amorph Citrat-Methode	1000 °C/4h	LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	1,9	[304]
		LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	1,9	[304]
Pechini-Methode	900 °C/6h	0,1 wt.% Rh/LaNiO ₃	4,7	*
		0,5 wt.% Rh/LaNiO ₃	5,7	*
		1 wt.% Rh/LaNiO ₃	7,9	*

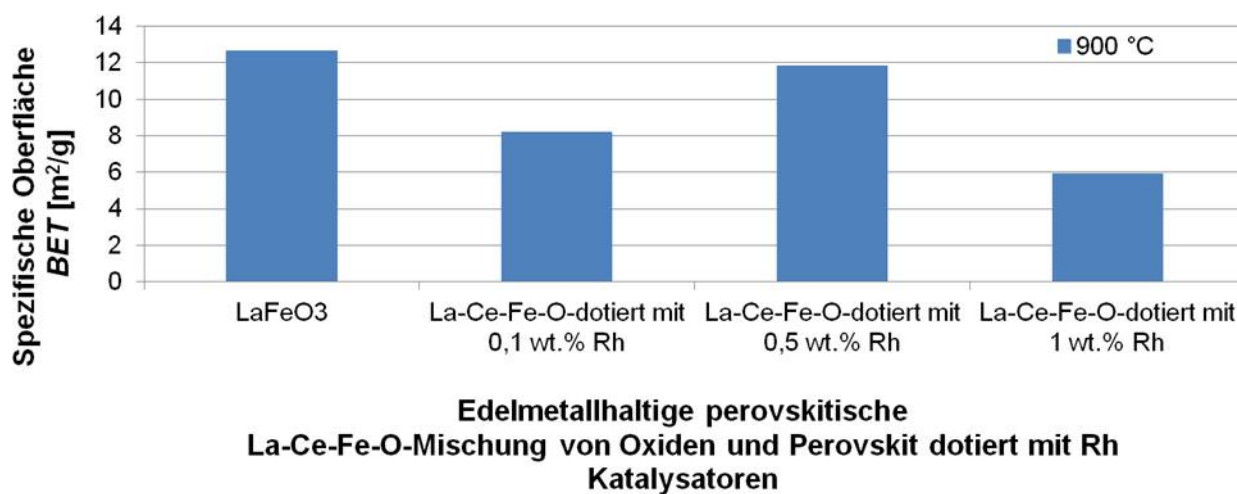
* diese Arbeit

Wie oben beschrieben ist, hat die *A*-Stelle im Perovskit nicht nur eine starke Auswirkung auf die Stabilität der gesamten Kristallkonfiguration, sondern bietet auch die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit des Katalysators durch Wechselwirkungen mit Metallen auf der *B*-Stelle zu verbessern.

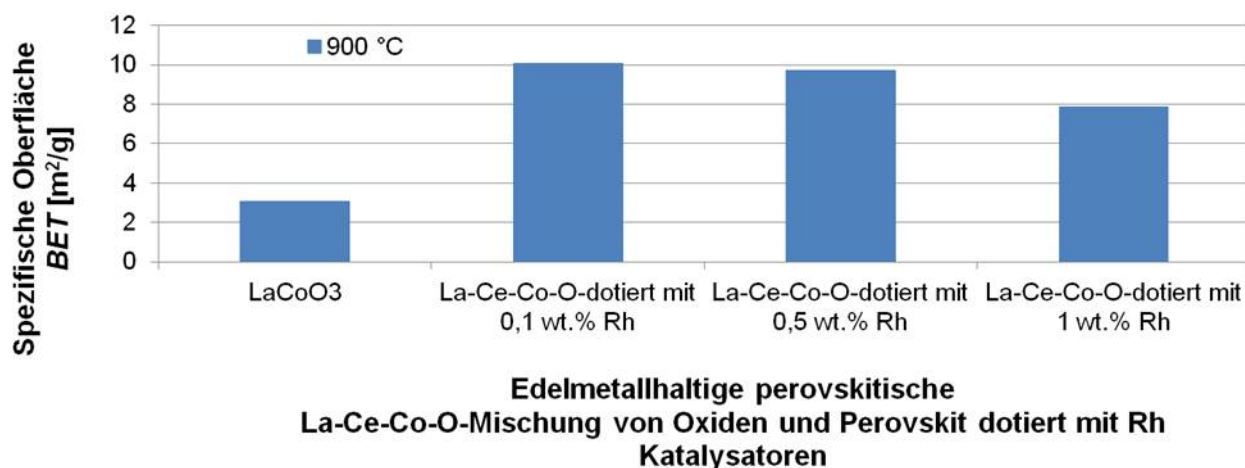
Aus diesem Grund werden in der Literatur geeignete Metallionen auf der *A*-Stelle der Struktur hinzugefügt [309]. In der Arbeit von Mawdsley et al. [310] wurde zum Beispiel Lanthan wegen seines positiven Effekts auf die thermische Stabilität und Aktivität bei der autothermen Reformierung bevorzugt. Tabelle 4.14 zeigt eine Literaturübersicht zu dotierten und nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren mit der allgemeinen Formel La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit hergestellt nach verschiedenen Synthesemethoden und mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen behandelt.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass durch die Dotierung mittels Edelmetallen (Rh) in dieser Arbeit die spezifischen Oberflächen bei Proben des Typs La-Ce-Fe-O-Mischung von Oxiden und Perovskit erhöht werden (siehe Abbildung 4-54 a)), jedoch keine erhebliche Auswirkung auf die spezifischen Oberfläche bei Proben des Typs La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit 0,1 bis 1 wt.% Rh (siehe Abbildung 4-54 b)). Zunächst wurde eine leichte Erhöhung der *BET*-Oberfläche beobachtet, bei weiterer Zugabe von Rh nimmt die spezifische Oberfläche wieder ab, wie auch in der Arbeit von Alifanti et al. [311] beobachtet wurde. Das deutet darauf hin, dass die Dispersion abnimmt, wenn die Beladung mit 0,1 wt.% Rh auf 1 wt.% Rh ansteigt. Rh akkumuliert vermutlich nahe der Oberfläche und kann die Poren blockieren [311].

Wie schon in der Literatur bekannt ist, wird die Substitution von trivalenten *A*-Metallionen mit bivalenten (Eu, Sr) oder trivalenten (Ce) Metallkationen (*A'*) von einer Änderung der Oxidationsstufe in dem *B*-Metallkation begleitet, was auch die katalytische Aktivität verändert. Außerdem wird diese Modifikation der Oxidationsstufe durch das Einführen von neuen *A'*-Metallkationen durch die Bildung von strukturellen Defekten begleitet, was zu einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung führen kann. In den Co-haltigen Perovskiten sind dies meist Sauerstoff-Fehlstellen, während die Defekte der Mn-Perovskit zu einem Sauerstoff-Überschuss führen [312]. Fe [313] und Ni [314] Perovskite zeigen ein intermediäres Verhalten. Es scheint die Bildung von anionischen Stellen leichter zu sein, als die Oxidation von Ni^{3+} zu Ni^{4+} , da sich die ioni-schen Radien von oxidierten Spezies nicht in der perovskitischen Struktur einbringen lassen [315]. Die Anwesenheit von einer kleinen Menge von CeO_2 Phase in den Proben von La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit (siehe Abbildung 4-62) bedeutet, dass nicht alle Ce^{4+} -Kationen in die perovskitische Struktur aufgenommen wurden. Dies führt entweder zu partieller Reduktion oder Oxidation von Co in die mittlere Oxidationsstufe Co^{3+} in diesen Perovskiten. In der Tat können Kationenleerstellen bei *A*-Metallionen durch das Einbringen von Eu^{2+} erstellt werden, was zu der Oxidation von Co^{3+} zu Co^{4+} führt, während das Einfügen von Ce^{4+} die Reduktion zu Co^{2+} bewirkt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Substitution eines bivalenten Kations für La^{3+} durch Oxidation des *B*-Kations begleitet wird. Die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen fördert die Sauerstoff-Adsorption bei der chemischen Reaktion [315]. In der Literatur ist es gut dokumentiert, dass Lanthan zur autothermen Reformierung bevorzugt wird, weil es eine fördernde Wirkung oder als Promotor auf die thermische Stabilität und Aktivität wirkt [310].



a)



b)

Abbildung 4-54: Effekt der Dotierung mittels Rh von (a) La-Ce-Fe-O- und (b) La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit auf die spezifische Oberflächen der Katalysatoren.

Tabelle 4.14: Spezifische Oberflächen von edelmetallhaltigen Katalysatoren La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh im Vergleich mit den Literaturdaten.

Synthesemethode	Kalzinierungstemperatur	Katalysator	BET [m²/g]	Quelle
Pechini-Methode	900 °C/6h	LaCoO ₃	3,06	*
		0,1 wt.% Rh/La-Ce-Co-O	10,05	*
		0,5 wt.% Rh/La-Ce-Co-O	9,7	*
		1 wt.% Rh/La-Ce-Co-O	7,87	*
Alkoxid-Technik	900 °C/2h	La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃	7,8	[316]
Sol-Gel Technik	950 °C/30h	La _{0,8} Ce _{0,2} CoO _{3+δ}	3,7	[317]
	750 °C/3,5h	La _{0,9} Ce _{0,1} CoO _{3+δ}	8,7	[318]
Citrat-Method	700 °C/5h	La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃	14,2	[319]
		La _{0,95} Ce _{0,05} CoO ₃	8,7	[319]
		La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃	14,2	[311]
Pechini-Methode	900 °C/6h	LaFeO ₃	12,66	*
		0,1 wt.% Rh/La-Ce-Fe-O	8,17	*
		0,5 wt.% Rh/La-Ce-Fe-O	11,85	*
		1 wt.% Rh/La-Ce-Fe-O	5,92	*
Alkoxid-Technik	900 °C/2h	La _{0,9} Ce _{0,1} FeO ₃	10,3	[316]

* diese Arbeit

4.4.3. Kristallstrukturanalyse

In der vorliegenden Arbeit wurden an den hergestellten perovskitischen Mischoxiden diffraktometrische Untersuchungen zur Bestimmung der kristallinen Struktur des festen Katalysators vorgenommen.

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO₃ (X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr) mittels XRD

Die daraus resultierenden Röntgendiffraktogramme der untersuchten Verbindungen von LaXO₃ (X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr) nach der Kalzinierung bei 900 °C nach 9,5 h Langzeitmessung sind in Abbildung 4-55 dargestellt.

Die Phasenidentifizierung der Proben ist in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Es kann geschlossen werden, Versuche, die perovskitische Phase in LaXO_3 zu erhalten ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) meist erfolgreich waren. In Übereinstimmung mit früheren Studien kristallisieren LaNiO_3 , LaCoO_3 , LaMnO_3 kristallisieren mit einer rhomboedrischen NdAlO_3 -Typ-Struktur, während LaCrO_3 und LaFeO_3 eine orthorhombische GdFeO_3 -Struktur zeigen [232, 328-340]. Beide Strukturtypen sind eng mit dem idealen Perovskit verwandt und diese Verbindungen werden häufig als "Perovskit-Oxide" bezeichnet [232, 258, 341]. Mit Ausnahme von LaMnO_3 enthalten alle Proben zusätzliche Phasen. Außerdem können in den Pulvermustern von LaNiO_3 und LaCoO_3 noch die Phasen von NiO und Co_3O_4 identifiziert werden. Ähnliche Ergebnisse findet man in der Arbeit von Kuras et al. [258], wo in der Probe von LaNiO_3 , die nach Pechini-Verfahren synthetisiert wurde, eine Phase von NiO beobachtet wurde. Für LaFeO_3 werden kleine Reflexionen von La(OH)_3 beobachtet, die durch Hydratisierung von überschüssigem La_2O_3 entstanden sein könnte, siehe Bernal [342]. Im Fall von LaCrO_3 zeigen zusätzliche Reflexionen die Bildung von La_2CrO_6 [328, 343].

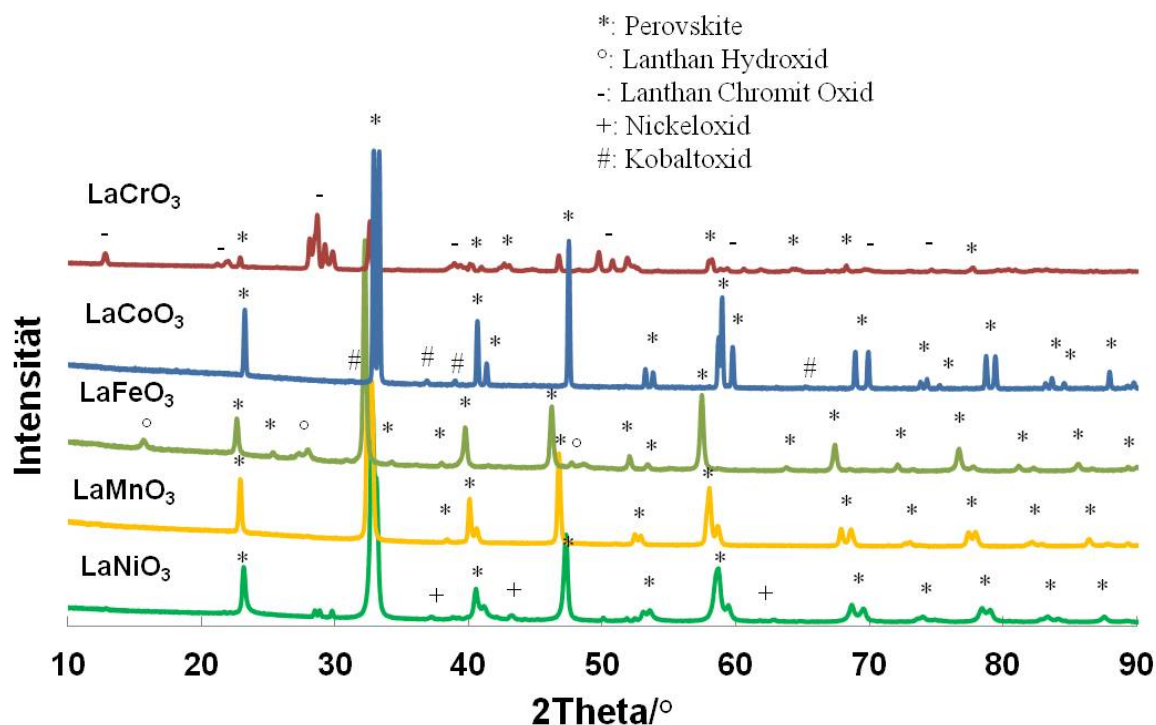


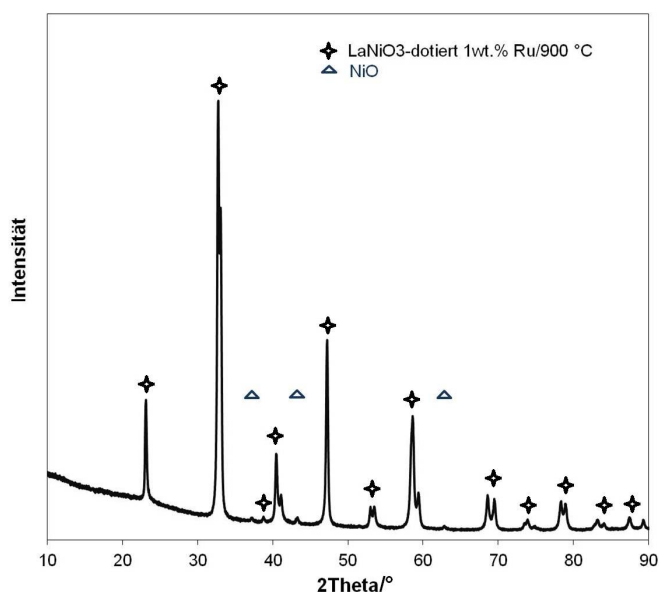
Abbildung 4-55: Röntgenbeugungsdiagramme von nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) kalziniert bei 900 °C.

Tabelle 4.15: Phasenzusammensetzung der kalzinierten Proben von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) und Vergleich mit den existierenden Literaturdaten.

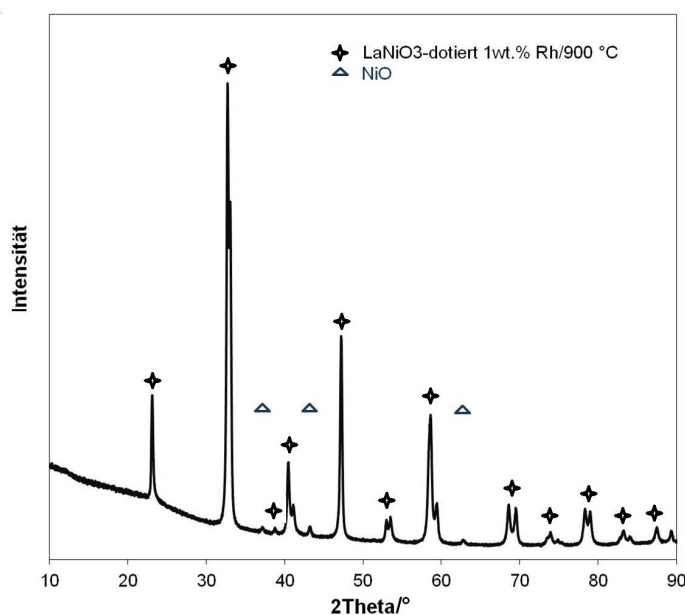
	Katalysator	Phase-Identifizierung	Kristallgruppe	Phase	Quelle
1.	LaNiO_3	LaNiO_3 trigonal	$R-3c$	Haupt	[320]
		NiO		Gering	[321]
2.	LaMnO_3	LaMnO_3 trigonal	$R-3c$	Haupt	[322]
3.	LaFeO_3	LaFeO_3 orthorhombisch	$Pnma$	Haupt	[320]
		La(OH)_3		Gering	[323]
4.	LaCoO_3	LaCoO_3 rhomboedrisch	$R-3c$	Haupt	[324]
		Co_3O_4		Gering	[325]
5.	LaCrO_3	LaCrO_3 orthorhombisch	$Pnma$	Haupt	[326]
		La_2CrO_6		Gering	[327]

Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und $\text{La-Ce-Co-O-Mischung}$ von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels XRD

Abbildung 4-56 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme als Ergebniss nach der XRD-Analyse von LaNiO_3 dotiert mit Ru und Rh, jeweils 1 wt.%. Die wichtigsten Beugungsmuster weisen auf die Bildung der Perovskit-Phase nach der Kalzinierung bei 900 °C. Eine kleine Menge von NiO in den Proben konnte nachgewiesen werden. In beiden Fällen können keine Reflexionen von RuO_2 oder Rh_2O_3 beobachtet und eine Rietveld-Verfeinerung der Beugungsdaten den beiden Proben zeigen Variationen der Gitterparameter, die für eine erfolgreiche Dotierung mit Ru und Rh entspricht (siehe Tabelle 4.16). Es ist deutlich zu erkennen, dass durch Substitution von Ni mit Ru und Rh die Gitterparameter eine Verschiebung zeigen. Die erhaltenen Gitterparameter sind mit denen für die $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ erhaltenden Werten aus der Arbeit von Falcon et al. [320] verglichen. Darüber hinaus wurden ähnliche Ergebnisse bei den Untersuchungen von Rivas et al. [247] für $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05$) und durch die Beobachtung von Moradi [232] für $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,2$) berichtet.



a)



b)

Abbildung 4-56: Röntgenbeugungsdiagramme von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren: (a) LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru/900 °C und (b) LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °C.

Tabelle 4.16: Gitterparameter von verschiedenen LaNiO_3 Proben.

Katalysator*	Gitter-Parameter/Å	
	a	c
1. LaNiO_{3-5}	5,4564(9)	13,1655(5)
2. LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-5}$	5,4632(7)	13,1764(3)
3. LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_{3-5}$	5,4632(7)	13,1729(4)

* diese Arbeit

Die Kristallstrukturanalysen von synthetisierten La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert jeweils mit 1 wt. % Rh sind in der Abbildung 4-57 a) und b) dargestellt. Die XRD-Analyse zeigt bei den zwei Proben deutlich eine Phasenbildung von reiner perovskitischer Struktur in Form von LaFeO_3 und LaCoO_3 und noch zwei separate Phasen als Nebenprodukten.

In Abbildung 4-57 a) sind nur drei Phasen zu erkennen: der orthorhombische Perovskit von LaFeO_3 [321], die eine hohe Kristallinität zeigt, Fe_2O_3 [344] und CeO_2 [345]. Belessi et al. [346] veröffentlichen verschiedene Perovskit- Materialien auf Basis von La, Sr, Ce und Fe nach der Formel: $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ($y = 0,2, 0,3, 0,5$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,2, 0,3, 0,5$) und $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ ($x/y = 0,05/0,15, 0,15/0,05, 0,1/0,2, 0,2/0,1, 0,2/0,3$ und $0,3/0,2$). Die ermittelten Haupt kristallinen Hauptphasen waren LaFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und CeO_2 , LaFeO_3 und SrFeO_{3-x} oder LaFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrFeO_{3-x} und CeO_2 . Es wurden auch Spuren von $\text{La}(\text{OH})_3$ und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ erkannt, die in Übereinstimmung mit dieser Arbeit sind. Tabelle 4.17 zeigt die Pulverkatalysatoren von La-, Ce-, Fe-basierten Mischoxiden. Choi et al. [347] zeigen die Bildung von Perovskit-Typ " $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ " ($0,1 \leq x \leq 0,5$), der mit einem Beugungswinkel bei $2\theta = 32,3^\circ, 46,2^\circ$ und $57,5^\circ$ im Falle von $x = 0,3$ dargestellt wird. Die vorherigen Ergebnisse aus der Arbeit von Choi et al. [347] zeigen, dass die Mehrheit an Ce bei La substituiert wird, wenn $x \leq 0,1$. Allerdings, wenn $x > 0,1$ wird einiges Ce als CeO_2 [347] gebunden. Lima et al. [237] berichten, dass die Perovskit-Phase in der Form von $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{NiO}_3$ und CeO_2 gleichzeitig bestehend aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Ce in LaNiO_3 . In Tabelle 4.17 sind die Pulverkatalysatoren aus der Literatur und aus dieser Arbeit basierend auf den La-, Ce-, und Fe-Mischoxide nach einer hypothetischen Formel $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ -dotiert. % Rh dargestellt.

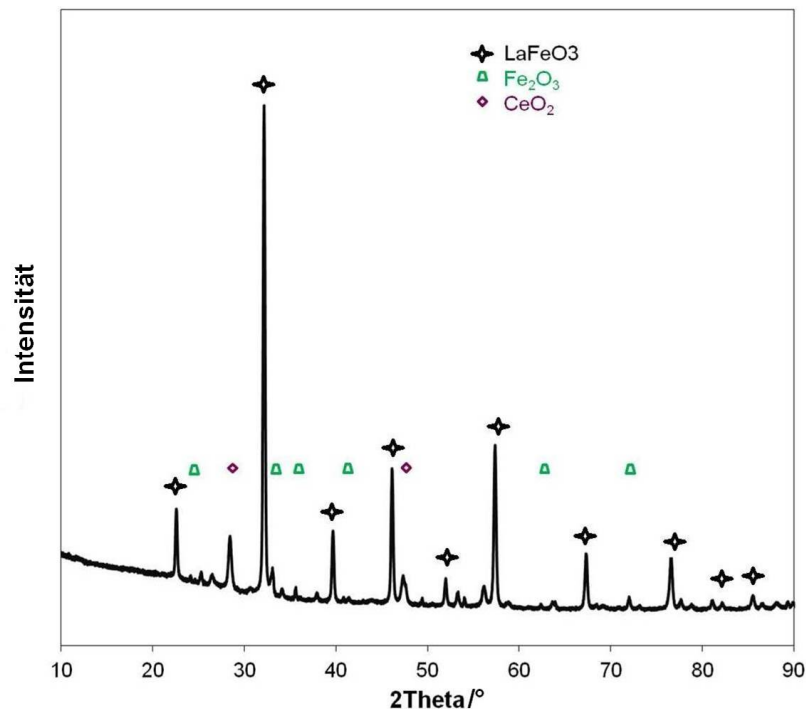
Tabelle 4.17: La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit als Katalysatoren mit Formulierung und Phasenidentifizierung.

Katalysator	Synthesemethode	Formulierung						Phasenidentifizierung	Quelle
		La	Ce	Fe	O	Rh	Ni		
1. La/Ce/Fe/O	Alkoxid-Technik	0,9	0,1	1	3	-	-	$\text{LaFeO}_3, \text{CeO}_2, \text{FeO}$	[316]
2. La/Ce/Fe/O	Nitrat	0,8	0,2	1	3	-	-	$\text{LaFeO}_3, \text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{La}(\text{OH})_3^*$	[346]
		0,7	0,3	1	3	-	-	$\text{LaFeO}_3, \text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{La}(\text{OH})_3^*$	
		0,5	0,5	1	3	-	-	$\text{LaFeO}_3, \text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{La}(\text{OH})_3^*$	
3. La/Ce/Fe/Ni/O	Pechini	0,7	0,3	0,7	3	-	0,3	$\text{LaFeO}_3, \text{LaNiO}_3, \text{CeO}_2$	[347]
		-	1	0,7	3	-	0,3	$\text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$	
4. La/Ce/Fe/Rh/O	Pechini	0,8	0,2	0,98	3	0,025	-	$\text{LaFeO}_3, \text{CeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$	diese Arbeit

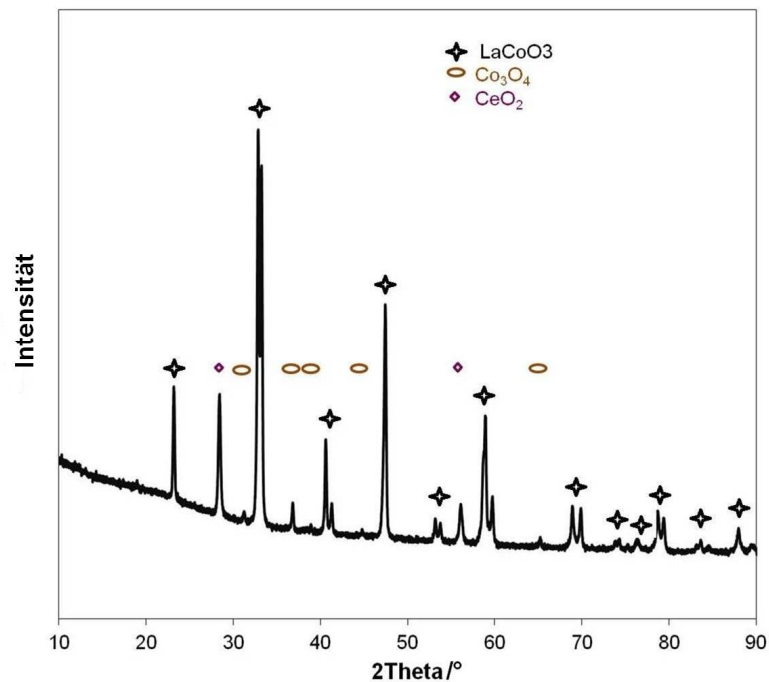
* Spur

Abbildung 4-57 b) zeigt das Pulverbeugungsmuster eines Oxids durch Substitution von La durch Ce, die mittels die Dotierung von 1 wt.% Rh synthetisiert und modifiziert wurde. Hier bezeichnet als La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit. Die XRD-Analyse zeigt überwiegend die perovskitische Struktur von ABO_3 -Phase in der Form der rhomboedrischen LaCoO_3 -Phase, CO_3O_4 [325] und von CeO_2 . Die

intensivste Reflexion gehört LaCoO_3 und wurde in einem Winkel von $2\theta = 32,89^\circ$ dedektiert. Dieser stimmt sehr gut mit der Arbeit der Alifanti et al. [311] überein, wobei die Hauptreflexionen dieser Phase bei $32,9^\circ$ und $33,3^\circ$ für LaCoO_3 zentriert wurden. Als weitere Phase CeO_2 [345] wurde bei $2\theta = 23,2^\circ$ festgestellt [182, 318]. Tabata et al. [348] und Nitadori et al. [215] beobachteten auch eine erhebliche Menge an CeO_2 in einem solchen gemischten perovskitischen Feststoff. In Tabelle 4.18 sind die Pulverkatalysatoren aus der Literatur und aus dieser Arbeit basierend auf den La-, Ce-, und Co-Mischoxide nach einer hypothetischen Formel $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ -dotiert. % Rh dargestellt.



a)



b)

Abbildung 4-57: Röntgenbeugungsdiagramme von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit: (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °C und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °C.

Tabelle 4.18: La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit als Katalysatoren mit Formulierung und Phasenidentifizierung.

Katalysator	Synthesemethode	Formulierung						Quelle
		La	Ce	Co	O	Rh	Phasenidentifizierung	
1. La/Ce/Co/O	Citrat-Verfahren	0,8	0,2	1	3	-	LaCoO ₃ , CeO ₂	[311]
2. La/Ce/Co/O	Sol-Gel-Citrat-Verfahren	0,9	0,1	1	3±δ	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	[318]
		0,1	0,4	1,5	3±δ	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,2	0,3	1,5	3±δ	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,3	0,2	1,5	3±δ	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
3. La/Ce/Co/O	Metall-Azetat-Verfahren	1	-	1	3	-	rhomboedrisch	[348]
		0,9	0,1	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,3	0,7	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,5	0,5	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
4. La/Ce/Co/O	Alkoxid-Technik	0,9	0,1	1	3	-	LaCoO ₃ , CeO ₂ , Co ₃ O ₄	[316]
5. La/Ce/Co/O	Citrat-Verfahren	0,9	0,1	1	3	-	LaCoO ₃ , CeO ₂	[319]
		0,8	0,2	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,7	0,3	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,6	0,4	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
		0,5	0,5	1	3	-	LaCoO ₃ , Co ₃ O ₄ , CeO ₂	
6. La/Ce/Co/Rh/O	Pechini	0,8	0,2	0,975	3	0,025	LaCoO ₃ , CeO ₂ , Co ₃ O ₄	diese Arbeit

4.4.4. TPR- und TPO-Messungen an den Katalysatoren

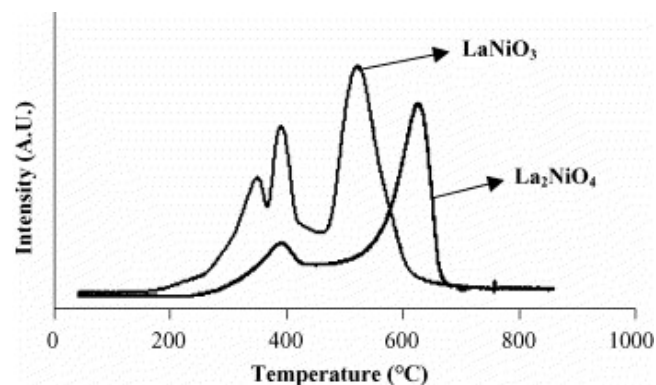
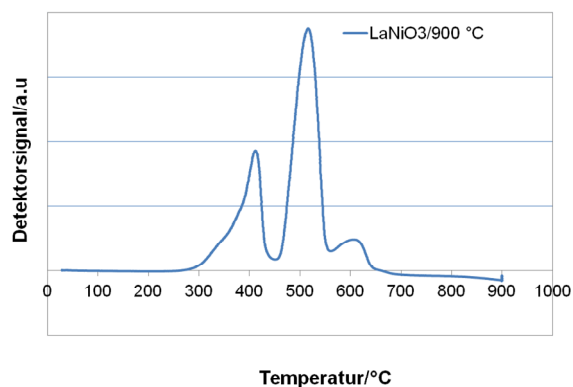
In diesem Unterkapitel werden die Untersuchung der Reduzierbarkeit und der Reoxidationseigenschaften der Katalysatoren vorgestellt und diskutiert, die mittels *TPR/TPO*-Verfahren charakterisiert wurden. Die Durchführung der Messungen ist bereits in Abschnitt 3.2.4 beschrieben worden.

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO₃ (X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr) mittels TPR

Die Untersuchung der Reduzierbarkeit der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO₃ (X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr) sind in Abbildungen 4-58 und 4-59 dargestellt.

Abbildungen 4-58 a) und b) zeigen zunächst das *TPR*-Profil der LaNiO₃-Probe im Vergleich mit dem *TPR*-Profil aus der Arbeit von Gallego et al. [349]. Unter H₂-Reduktion ist das La³⁺ Ion selbst nicht reduzierbar, so dass der beobachtete H₂-Verbrauch nur auf die Reduktion von Ni²⁺ oder Ni³⁺ Ion zugeführt werden kann, wie bei der Arbeit von Kuras et al. [258]. Die Reduktion von LaNiO₃ erfolgt in zwei Temperaturbereichen, einem ersten Bereich von 300 °C-500 °C und einem zweiten von 500 °C-700 °C. Ähnliche Temperaturbereiche der Reduktion wurden in der Arbeit von Guo et al. [350] beobachtet. Moradi et al. [232] beobachteten nur zwei Reduktionspeaks für LaNiO₃ in einer Reihe von ternären Oxide vom Perovskit LaNi_{1-x}Cu_xO₃ (x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0), hergestellt unter Verwendung der Sol-Gel-Verfahren in Propionsäure. Die Reduktionstemperaturen lagen im Bereich von 400 °C (Ni³⁺ → Ni²⁺) und bis 500 °C (Ni²⁺ → Ni⁰). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit unseren Ergebnissen und ein Vergleich mit anderen Literaturdaten ist in der Tabelle 4.19 zu finden.

Verschiedene Reduktionsmechanismen sind in Tabelle 4.19 gezeigt. Eine maximale Reduktion benötigt geeignete Temperaturen und führt zu einer charakteristischen Form des Spektrums. Die Form hängt von Versuchsparametern ab, wie dem H₂-Verbrauch, Durchflussmenge und Aufheizgeschwindigkeit. Die *TPR*-Profile sind stark abhängig von der Umwandlung der gebildeten Spezies und Reduzierbarkeit der Proben. Also die *TPR*-Profile selbst sind wahrscheinlich stark abhängig von der Art der Herstellungsmethode. Ferner die Umwandlung des LaNiO₃ Perovskit-Typ-Oxids unter H₂-Reduktion erfolgt stufenweise: der erste Peak entspricht gleichzeitig dem Ni³⁺, um Ni²⁺-Reduktion in der Perovskit-Struktur, und die Ni²⁺, um Ni⁰ Reduktion der in der Probe enthaltene Nickeloxid. Der zweite Reduktions Peak entspricht dem Ni²⁺, um Ni⁰ Reduktion der Zwischenphase von La₂Ni₂O₅ und der Spinell-Phase von La₂NiO₄ [232, 237, 247, 336, 351-354].



a)

Abbildung 4-58: TPR-Profile für den undotierten LaNiO_3 Katalysator: (a) in der vorliegenden Arbeit und (b) von Gallego et al. [349].

Tabelle 4.19: Mögliche Reduktionsmechanismen von LaNiO_3 im Vergleich mit anderen Daten aus der Literatur.

Mechanismus	Reduktionstemperatur [°C]			Quelle
	1 Peak	2 Peak	3 Peak	
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$)	390			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3		522	-	[232]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$)	389			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3		493	-	[237]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$)	340-360			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3		490-500	-	[247]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$)	332			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3		462	-	[335]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	341			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$		497	-	[351]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	267-297			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$		477	-	[352]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$)	420			
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3		550		
$\text{La}_2\text{NiO}_4 \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3			750	[353]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow$ Bildung von $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	300-550			
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4$		600-650		
$\text{La}_2\text{NiO}_4 \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3			680-750	[354]
$\text{Ni}^{3+} \rightarrow$ Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$	338-413			
$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4$		519		
$\text{La}_2\text{NiO}_4 \rightarrow \text{Ni}^0$ und La_2O_3			607	*

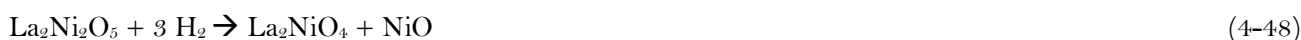
* diese Arbeit

Der erste unsymmetrische Peak liegt in der vorliegenden Arbeit bei ≈ 338 °C–413 °C und das *TPR*-Signal kann der Bildung einer $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ -Phase zugeordnet werden, entsprechend der Gleichung (4-47):



Dieser Peak kann der Reduktion von $\text{LaNiO}_3 \rightarrow (\text{Ni}^{3+})$ zu $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{Ni}^{2+})$ -Ionen zugeordnet werden, die in der gleichen Größenordnung vorliegen, wie die Daten aus der Literatur berichtet (siehe Tabelle 4.19).

Weiterer H_2 -Verbrauch bei ≈ 519 °C und die Bildung einer Spinell-Phase (La_2NiO_4) erscheinen in vorliegender Arbeit nach der folgenden Reaktion:



Der Peak bei höherer Temperatur kann mit der Reduktion von Ni^{2+} -Ion direkt aus der Spinell-Phase (La_2NiO_4) zu Ni^0 und La_2O_3 zugeordnet werden und die Reaktionen sind wie folgt:



Die vollständige Reduktion der La_2NiO_4 erfordert eine Temperatur von über 680 °C, die oberhalb der für die vollständige Reduktion der LaNiO_3 (bei 610 °C) ist. Der *TPR*-Profil der La_2NiO_4 zeigt zwei Hauptpeaks (siehe Abbildung 4-58 b)). Die erste Spitze kann zur Reduktion der amorphen NiO nach Ruckenstein und Hu [356] zugeordnet werden, während die Hochtemperaturpeak zwischen 520 °C und 680 °C zur Reduktion der Perovskitphase zugeordnet [349]. In der Arbeit von Ruckenstein et al. [355], die Niedertemperaturspitze wird nicht nur zur Reduktion der La_2BO_4 und LaBO_3 ($B = \text{Ni}$ und Co), sondern auch zur Reduktion der amorphen Co -oder Ni -Oxide verbunden bei ≈ 607 °C. Diese Werte stimmen damit gut mit den Ergebnissen von Gallego et al. [349] überein, die im Bereich von 520 °C und 680 °C Peaks gefunden haben, welche die Reduktion der perovskitischen Phasen belegen. Ähnliche Ergebnisse werden in der Arbeit von Batiot-Dupeyrat et al. [354] beobachtet, wobei die Reduktion von NiO und La_2NiO_4 eine höhere Temperatur erfordert und nacheinander in zwei Temperaturstufen geht, jedoch mit etwas unterschiedlichen absoluten Temperaturen wie folgt: (i) 400 °C–500 °C für NiO und (ii) 600 °C–750 °C für die Spinell-Phase von La_2NiO_4 , die sich bei der Reduktion von LaNiO_3 bildet, sind.

Der oben vorgeschlagene Reduktionsmechanismus verläuft wie in der Studie von Martinelli et al. [356] zu den Reduktionseigenschaften für die vollständige Reduktion von LaNiO_3 zu NiO und La_2O_3 bei 520 °C [356]. Das *TPR*-Profil von Martinelli et al. [356] zeigt zwei Reduktionspeaks, einen bei etwa 355 °C und den anderen bei 467 °C. Diese zwei Peaks sind mit den aufeinanderfolgenden Veränderungen in der Perovskit-Struktur verbunden. Der erste Peak wird eingeordnet, wo vermutlich die Zwischenphase von $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ als Summe aus $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ und La_2NiO_4 angegeben werden kann.

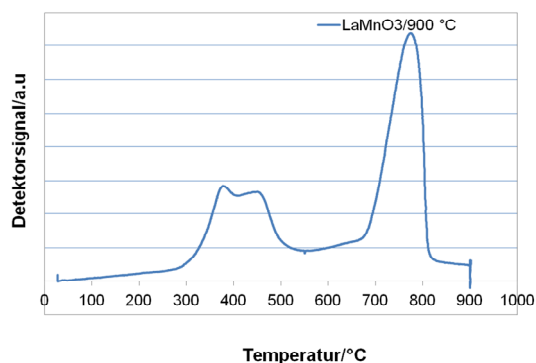


Der zweite Peak in der Arbeit von Martinelli et al. [356] entspricht der Bildung der Spinell La_2NiO_4 -Phase. Unmittelbar wird diese Phase zu Nickel zwischen 400 °C und 530 °C reduziert. Nach Angaben von [356] geschieht die vollständige Reduktion von LaNiO_3 in La_2O_3 und metallischem Nickel (Ni^0) bei etwa 520 °C.

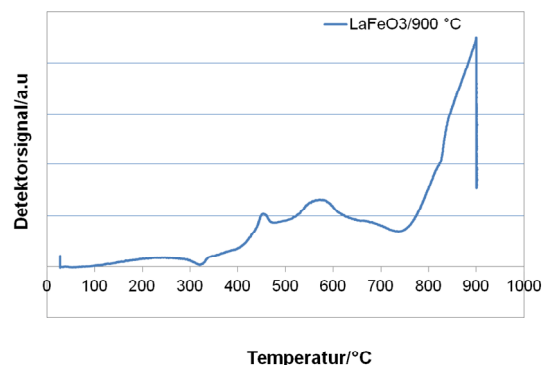
Es ist bekannt, dass während der Wasserstoffbehandlung nicht nur das *B*-Metallion reduziert werden kann, sondern dass dies auch von Veränderungen in der Kristallstruktur des Festkörpers durch Segregation begleitet wird. Dabei lassen sich drastische Änderungen an der Oberfläche beobachten, die auch sehr komplex sein können, anders als die Veränderungen in der Hauptmasse des Pulvers [357]. Für die *X*-Ionen ist eine minimale Temperatur für eine komplette Reduktion erforderlich. In der Literatur sind die Reduktionseigenschaften von *X*-Ionen (Ni , Mn , Fe , Co , Cr und Rh) untersucht worden und diese Ergebnisse sind in der Tabelle 4.20 zusammengefasst. Zum Beispiel zeigen die Reduktionseigenschaften von Fe , Co und Ni -Ionen in der perovskitischen Kristallstruktur die gleiche Tendenz für die einfachen Oxide [364].

Tabelle 4.20: Minimale Temperatur zur Reduktion von X -Ionen.

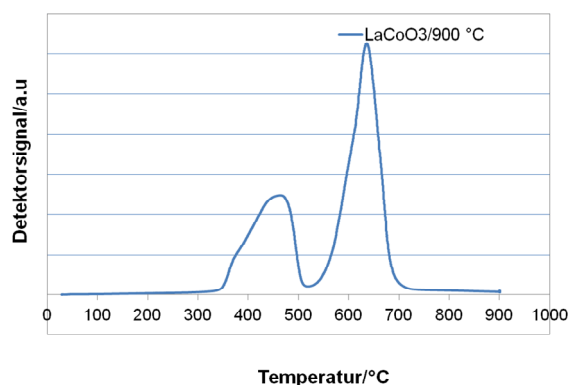
Katalysator (LaXO_3)	Ni	Mn	Fe	Co	Cr	Rh
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	425	740	1000	625	997	600
Quelle	[358]	[359]	[360]	[361]	[362]	[363]



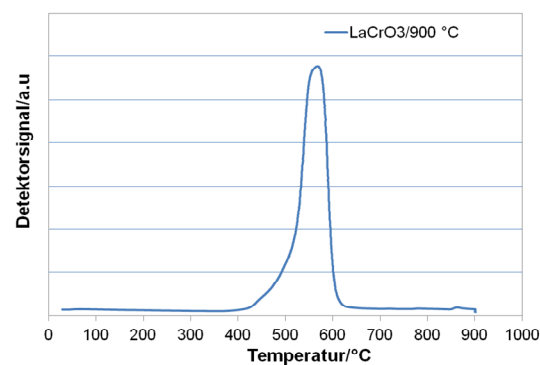
a)



b)



c)

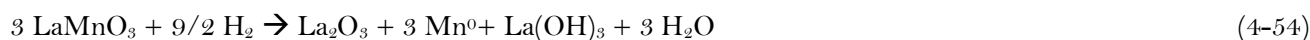


d)

Abbildung 4-59: TPR-Profile zur Bestimmung von Reduktionseigenschaften der LaXO_3 Katalysatoren ($X = \text{Mn}$ (a), Fe (b), Co (c), Cr (d)).

Das TPR-Profil von LaMnO_3 ist in der Abbildung 4-59 a) dargestellt und ein ähnliches Profil findet man in [336]. Der erste asymmetrische Peak im Temperaturbereich von 300 $^{\circ}\text{C}$ bis 550 $^{\circ}\text{C}$ in dieser Arbeit ist dem Bereich zugewiesen, in dem Sauerstoff aus der perovskitischen Struktur entfernt wird. Dieselbe Beobachtung findet sich in [359]. Der zweite Peak mit einem Maximum bei 774 $^{\circ}\text{C}$ in der vorliegenden Arbeit entspricht der Reduktion von Mn^{3+} zu Mn^{2+} und gleichzeitig der Bildung von MnO , La_2O_3 und einer kleinen Menge an $\text{La}(\text{OH})_3$ [359, 365]. Die jeweilige Position der genannten Peaks hängt von der Reduktionskinetik ab, die hauptsächlich von der Kristallgröße und den Sauerstoff-Fehlstellen in der perovskitischen Struktur beeinflusst wird [359]. In unseren Fall tritt kein Peak bei 510 $^{\circ}\text{C}$ auf, was für die Bildung von MnO spricht.

Tejuca et al. [154] finden einen Peak, der einer nicht-stöchiometrischen Reduktion des Sauerstoffs zugeordnet wird. Es wird daher angenommen, dass die folgenden Reaktionen bei der Reduktion von Mn^{3+} auftreten können:



Bei der Reduktion von LaFeO_3 erscheinen zwei Peaks (siehe Abbildung 4-59 b)). Der erste liegt bei 448 $^{\circ}\text{C}$ und kann auf die Reduktion von Fe_2O_3 bis Fe_3O_4 zurückgeführt werden. Die Lage des Peaks stimmt gut mit den Ergebnissen nach Sun et al. [336] überein. Bei diesen Autoren liegt der Peak im Bereich von 352 $^{\circ}\text{C}$ bis 446 $^{\circ}\text{C}$ und konnte der Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 zugeordnet werden. Die Beobachtung eines zweiten

Reduktionspeaks weist auf die mögliche Existenz von zwei Arten von Fe_2O_3 hin. Der breite Peak bei 572°C deutet auf die Reduktion von Fe_3O_4 bis FeO hin, eine ähnliche Peaklage findet man im Temperaturbereich von 511°C bis 728°C nach Angaben von [336]. Der letzte breite Peak wurde bei 865°C zur Reduktion von FeO zu Fe zugeordnet wurde [336]. Der letzte unsymmetrische und nicht vollständige Peak ab 800°C bei der Reduktion von LaFeO_3 führt zur Reduktion von FeO bis Fe , wobei in der vorliegenden Studie ab 800°C keine vollständige Reduktion beobachtet werden konnte. Ähnliche Ergebnisse werden auch in dem *TPR*-Profil von LaFeO_3 durch Spinicci et al. [366] beobachtet. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung der LaFeO_3 die Sauerstoffmobilität und die Leerstellen von Sauerstoff in der Struktur des Perovskits erhöht und die Reduktion von Fe_2O_3 verhindern kann. Zum Beispiel für das synthetisierte LaFeO_3 nach der Citrat-Verfahren wurden zwei Peaks beobachtet, die in guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen zeigt [367, 368]. Die Synthesemethode beeinflusst die *TPR*-Profil der LaFeO_3 .

In dieser Arbeit sind zwei Reduktionspeaks bei 461°C und 638°C in der *TPR*-Profil der LaCoO_3 sichtbar (siehe Abbildung 4-59 c)). Das Reduktionsprofil von LaCoO_3 zeigt deutlich, dass die Reduktion nach zwei aufeinanderfolgenden Schritten verläuft. Der Reduktionsmechanismus des LaCoO_3 wird jedoch kontrovers diskutiert [334]. Andere Studien [369, 370] in der Literatur haben vorgeschlagen, dass die Reduzierung von Co^{3+} im LaCoO_3 in den folgenden zwei Hauptschritten erfolgt:



Die Reaktion (4-55) entspricht der Reduktion von Co^{3+} in LaCoO_3 zu Co^{2+} und der zweite Schritt (4-56) ist die Reduktion von $\text{LaCoO}_{2,5}$ bis Co^0 feinstverteilt auf La_2O_3 . Die Position des Peaks steht im Zusammenhang mit der Kristallgröße und den Sauerstoffdefekten in der kristallinen Struktur [371, 372].

Die Schulter auf der Tieftemperatur-Seite des Peaks für die LaNiO_3 und LaCoO_3 Profile weist wahrscheinlich auf eine Reduktion von einem kleinen Anteil von Kobalt und Nickel Oxidphasen hin, die als kleine Kristallite vorliegen, zustande, die nicht in den perovskitischen Struktur während der Synthese eingebaut werden [335], was den Ergebnissen der *XRD*-Analyse entspricht (siehe Tabelle 4.15). Das reine Co_3O_4 Oxid zeigt zwei Peaks (α und β , siehe Abbildung 4-60), was auf die stufenweise Reduktion von $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ zurückgeführt werden kann [331, 373, 374].

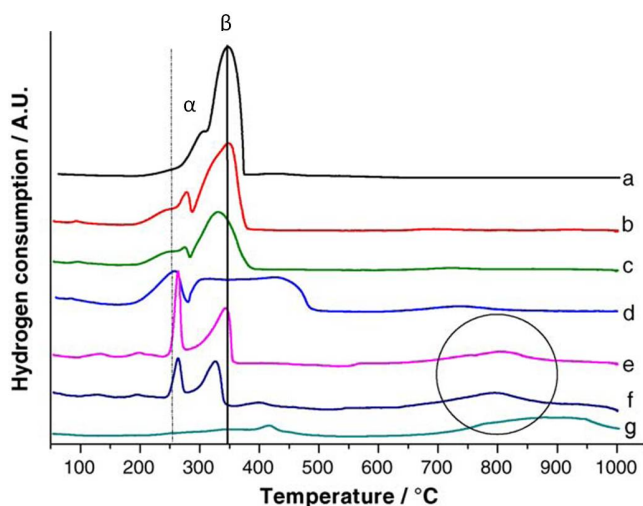


Abbildung 4-60: H_2 -*TPR*-Profile von Liotta et al. [374] der folgenden frischen Oxiden: (a) Co_3O_4 , (b) Co_{70}Ce , (c) Co_{50}Ce , (d) Co_{30}Ce , (e) Co_{15}Ce , (f) Co_5Ce , (g) CeO_2 .

Abbildung 4-59 d) zeigt das *TPR*-Profil von LaCrO_3 und es wurde ein kleiner Peak ab etwa 400°C beobachtet, ähnlich wie bei der Arbeit von Fierro et al. [362]. Das Cr^{3+} -Ion in der Struktur von LaCrO_3 ist sehr stabil und konnte während der *TPR*-Prozedur nicht vollständig reduziert werden. Der einzige Reduktionspeak bei ca. 568°C von LaCrO_3 weist auf die Reduktion der vorhandenen La_2CrO_6 -Phase hin, die bei der *XRD*-Analyse nachgewiesen wurde. Dieser Peak entspricht den β -Typ Sauerstoffspezies bei höheren

Temperaturen, die im Temperaturintervall von 600 °C bis 900 °C desorbieren und genau dem La_2CrO_6 zuzuordnen sind [375].

Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels TPR

Die TPR-Profile der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren von LaNiO_3 dotiert mit Ru und Rh sind in der Abbildung 4-61 dargestellt. Bei der Dotierung von Nickel mit Ruthenium sind die Reduktionspeaks zur höheren Temperaturen verschoben, was darauf hinweist, dass Ru die Nickel-Reduktion in der perovskitischen Struktur erschwert. Mit zunehmenden Konzentrationen von Ru nimmt die Reduktionstemperatur zu. Hurst et al. [376] haben beobachtet, dass der erste Reduktionspeak die Reduktion von Ru^{3+} zu Ru^{2+} und von Ni^{3+} zu Ni^{2+} darstellt. Der zweite Peak steht für die Reduktion von Ru^{2+} zu Ru^0 und Ni^{2+} zu Ni^0 . Diese Ergebnisse zeigen, dass es einen synergetischen Effekt zwischen Nickel und Ruthenium gibt. Dieser Effekt erhöht den Widerstand der beiden Metalle gegen die Reduktion in der perovskitischen Struktur (siehe Abbildung 4-61 a)). Das TPR-Profil von LaNiO_3 dotiert mit Rh zeigt ein ähnliches Reduktionsprofil wie die Probe von undotiertem LaNiO_3 (siehe Abbildung 4-58 a)). Der intensive Peak bei ≈ 511 °C in der Probe von LaNiO_3 ist im Vergleich zu dem Rh dotierte Probe LaNiO_3 zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Peak liegt bei ≈ 488 °C und diese Verschiebung geschieht aufgrund der Reduktion von Rh^{3+} zu Rh^0 , wobei die Reduktion bei niedrigeren Temperaturen als die Reduktion von Ni^{3+} und Ni^{2+} vorläuft (siehe Abbildung 4-61 b)). Mukainakano et al. [377] glauben, dass die Bildung von Rh^0 Kristallite die Reduzierbarkeit von Nickel-Kationen durch den Übertragungseffekt (so genannten "spillover"-Effekt) der H-Atome in Rh-Kristalliten begünstigt wird. Der Peak bei höherer Temperatur ist mit der Reduktion von $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3$ verbunden [247]. Außerdem kann eine kombinierte Reduktion von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ und NiO aufgrund der Wechselwirkung mit dem Träger folgen [378].

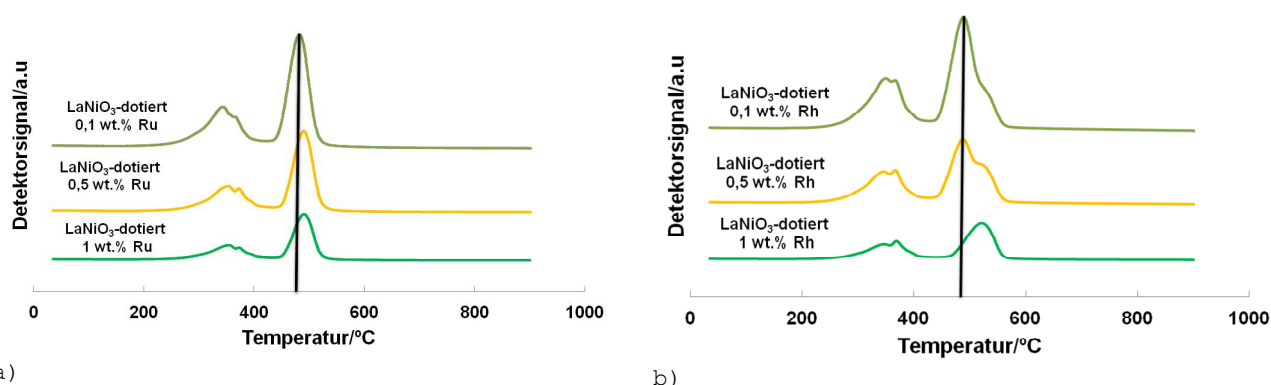


Abbildung 4-61: TPR-Profile zur Bestimmung der Reduktionseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von LaNiO_3 von (a) Ru und (b) Rh.

Abbildung 4-62 a) und b) zeigt die TPR-Profile von edelmetallhaltigen Katalysatoren von La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh.

In Abbildung 4-62 a) ist das TPR-Profil von La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh dargestellt. Das Reduktionsmuster sieht ähnlich wie das der reinen LaFeO_3 -Phase aus (siehe Abbildung 4-59 b)). Zudem zeigt das TPR-Profil von CeO_2 zwei charakteristische H_2 -Verbrauchspeaks [379]. Der erste Peak wird bei etwa 500 °C zentriert und ist der Reduktion der Sauerstoff-Spezies an der Oberfläche zugeordnet. Bei etwa 900 °C findet die Reduktion von CeO_2 , die Eliminierung von O_2 -Anionen und die Bildung von Ce_2O_3 statt [380-383]. In unserem Fall wurde kein Reduktionspeak von CeO_2 beobachtet.

Das TPR-Profil von La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh ist in Abbildung 4-62 b) dargestellt. Die Reduktionsmuster sehen ganz ähnlich aus, wie die des reinen LaCoO_3 -Katalysators (siehe Abbildung 4-59 c)).

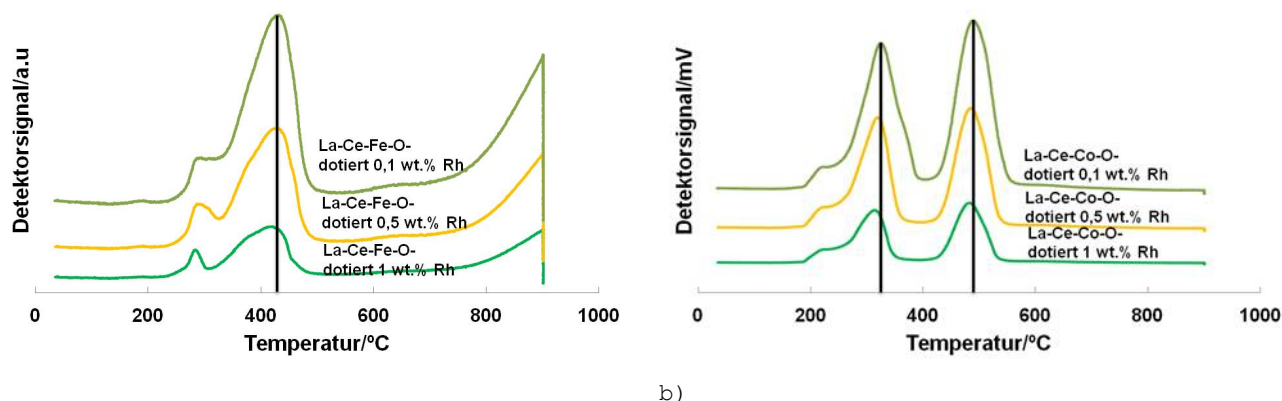
Der erste Peak entspricht der Co_3O_4 -Reduktion im Bereich von ca. 200-370 °C und der andere Peak bildet die Reduktion von Kobalt, das als LaCoO_3 vorliegt, im Bereich von ca. 400 °C-560 °C. Reines Co_3O_4 entspricht der vergleichsweise ähnliche Peakpositionen, so dass vermutlich gleichartige Kobaltspezies in den beiden Lanthan-Kobalt-Oxiden wie in reinem Co_3O_4 vorliegen. Reines Co_3O_4 wird im Bereich von 330 °C bis 475 °C reduziert, während das La_2O_3 eine wesentliche höhere Reduktionstemperatur ab 700 °C benötigt [384]. Die Dotierung von Rh in der La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit führt dazu, dass mit

zunehmender Konzentration von Rh die Reduktionstemperatur abnimmt und der Peak in Richtung niedriger Temperaturen verschoben ist. Das gleiche gilt auch für den Reduktionspeak von Co_3O_4 .

Nach den Angaben in der Literatur [385-387] für Co_3O_4 liegt der erste Reduktionspeak bei 283 °C und deutet entsprechend der Gleichung (4-57) auf die Reduktion von Co_3O_4 zu CoO hin. Der zweite Peak befindet sich im Bereich von 310 °C bis 480 °C und die Gleichung (4-58) zeigt die Reduktion von CoO zu metallischem Kobalt.



In der vorliegenden Arbeit liegen die Reduktionspeaks aufgrund der Edelmetalldotierung bei etwas höheren Temperaturen im Vergleich zu Werten aus der Literatur für Co_3O_4 . Die Position des ersten Peaks ist bei 289 °C (dotiert mit 1 wt.% Rh) und die andere im Bereich von ca. 350 °C-573 °C.



a)

Abbildung 4-62: TPR-Profile zur Bestimmung der Reduktionseigenschaften der edelmetallhaltigen Katalysatoren dotiert mit Rh der (a) La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit und (b) La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit.

Charakterisierung der nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) mittels TPO

Auf die TPR-Experimente folgte eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO), um die Reversibilität der Reduktion zu studieren. Nachdem die reduzierten Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurde die Probe mit Helium gespült. Das Temperaturprogramm für die temperaturprogrammierte Oxidation war mit dem für die TPR-Experimente beschriebenen identisch und findet sich im Abschnitt 3.2.4.

Die Reoxidationseigenschaften der Proben zeigt die Abbildung 4-63. Bei der Probe von LaNiO_3 sind drei Signale zu erkennen (siehe Abbildung 4-63 a)) und die Sauerstoffaufnahme wurde bereits bei 99 °C, 357 °C und 815 °C gemessen. Das Signal im Bereich von 357 °C ist relativ breit. Im Gegensatz zu dem TPO-Profil liegt das Signal beim TPR-Profil bei ca. 400 °C, was auf die Reduktion von $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ hindeutet und damit in diesem Bereich auch der Reoxidation von Ni^{2+} zu Ni^{3+} zurückgeführt werden kann. Nach der Literatur folgt die Reduktion von LaNiO_3 zu La_2O_3 und metallischem Ni^0 bei 780 °C, dagegen liegt das Signal beim TPO-Experiment bei ca. 815 °C. Vermutlich führt die Oxidation nicht zur Bildung der reinen perovskitischen Phase von LaNiO_3 , sondern zu der Spinellphase von La_2NiO_4 und NiO , was zu der Behauptung von Batiot-Dupeyrat et al. [354] passt.

Die Reoxidation von LaMnO_3 (siehe Abbildung 4-63 b)) zeigt ein analoges Profil wie das TPR-Experiment. Bei dieser TPO-Untersuchung konnten drei Signale beobachtet werden: (i) bei ca. 392 °C, (ii) bei ca. 464 °C und (iii) höher als 780 °C. Die Reduktion von Mn^{3+} zu Mn^{2+} erfolgt bei 760 °C [388]. Darauf folgend zerfällt die perovskitische Phase und dies führt zur Bildung von La_2O_3 und MnO . Das führt zu dem Schluss, dass die Reoxidation der Probe reversibel ist.

Die Reoxidationseigenschaften von LaFeO_3 sind in Abbildung 4-63 c) zu sehen. Es ist nur ein Signal bei max. 295 °C nach dem Reoxidationsverhalten zu erkennen. Das LaCoO_3 -Profil ist ähnlich wie das Profil von LaNiO_3 (siehe Abbildung 4-63 d)) im Bereich der niedrigen Temperaturen mit einem maximalen Peak bei 363 °C. Die La_2O_3 -Reduktion findet ab 700 °C statt [384] und die Schulter auf der niedrigsten Temperatur des Peaks (100 °C-130 °C) in der Probe von LaNiO_3 und LaCoO_3 deutet auf die reinen Oxidphasen von Kobalt

und Nickel hin, die als kleine Kristallite nach der *TPR*-Reduktion vorliegen können. Dieser Prozess wird von der Bildung der reinen perovskitischen Phase begleitet. Dabei wird noch ein negativer Peak bei ca. 867 °C beobachtet, der auf die Adsorption von Sauerstoff zurückzuführen ist. Dies entspricht der in der Literatur beschriebenen Co_3O_4 Oxidphase [374]. Bei der Probe von LaCrO_3 wurde mit Hilfe dieses *TPO*-Experiments kein gutes Profil (siehe Abbildung 4-63 e)) erreicht.

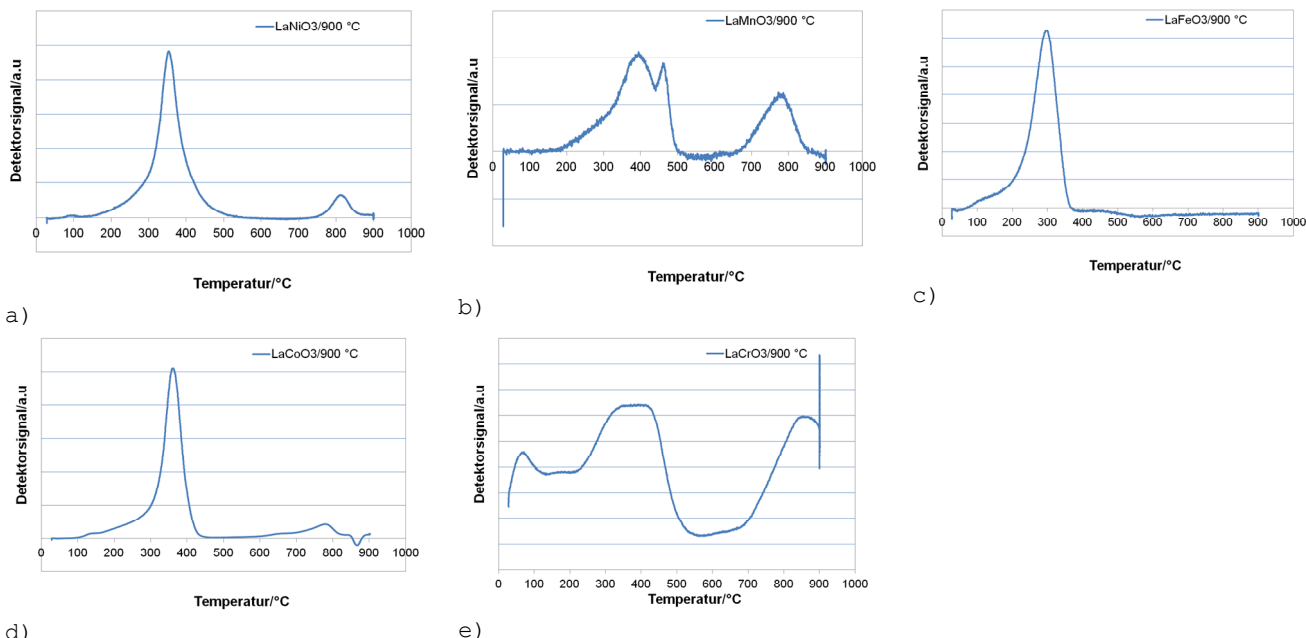


Abbildung 4-63: *TPO*-Profile zur Bestimmung von Reduktionseigenschaften der LaXO_3 Katalysatoren ($X = \text{Ni}$ (a), Mn , (b), Fe (c), Co (d), Cr (e)).

Charakterisierung der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren LaNiO_3 (Ru, Rh), La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh mittels *TPO*

Die *TPO*-Profile der edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren zeigen sehr ähnliche Signale. Die Unterschiede zwischen den beiden Proben sind sehr gering (siehe Abbildung 4-64 a) und b)). Ein Vergleich der Reoxidationstemperaturen zeigt, dass die Signale im gleichen Bereich liegen. Die Position des ersten Peaks liegt für beide Fälle (dotiert mit Ru und Rh) um 320 °C-334 °C und der andere Peak erscheint bei ca. 770 °C-795 °C. Dies zeigt, dass der Reoxidationsmechanismus für die Ru und Rh dotierten LaNiO_3 -Katalysatoren im Vergleich zu den *TPR*-Profilen gleich abläuft. In diesem Fall zeigt die Dotierung mittels Ru oder Rh keinen größeren Einfluss auf die Reoxidationseigenschaften von LaNiO_3 und das Reoxidationsverhalten ist ähnlich wie bei der reinen perovskitischen Probe (siehe Abbildung 4-63 a)).

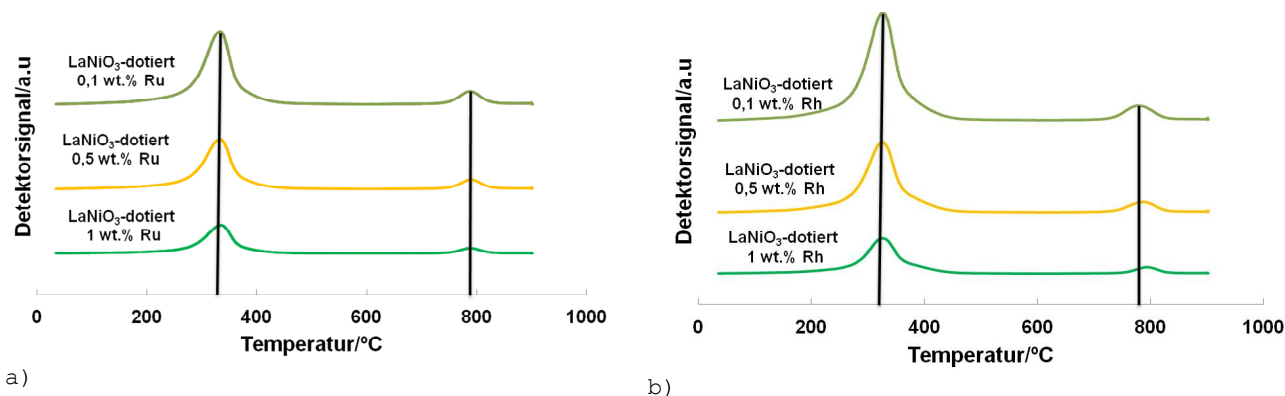
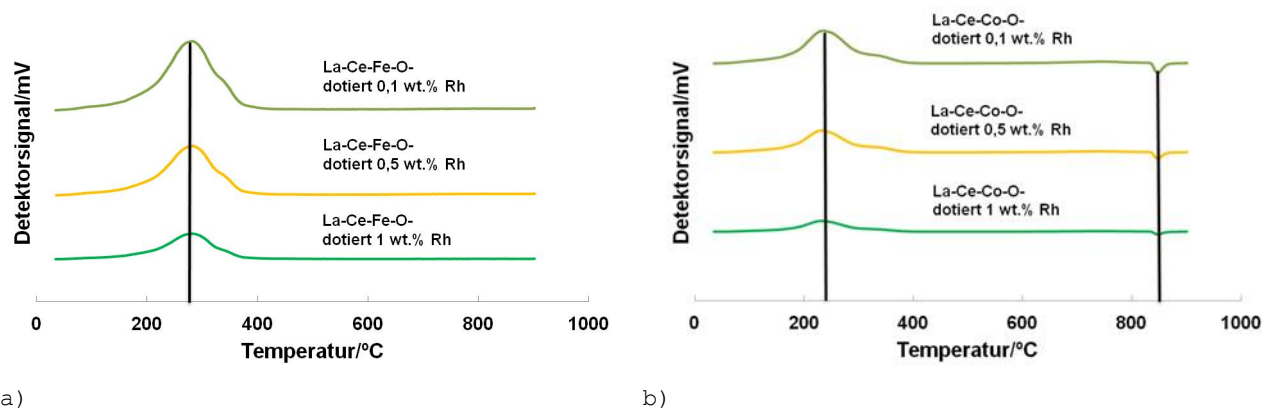


Abbildung 4-64: *TPO*-Profile zur Bestimmung der Reoxidationseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von LaNiO_3 dotiert mit 1 wt.% (a) Ru und (b) Rh.

Die *TPO*-Experimente der La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh sind in Abbildung 4-65 dargestellt. Im Vergleich zu den anderen Proben ist die zweite Schulter für die Eisen enthaltende Probe stärker als bei der Probe der La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit und die Sauerstoff-Bildung ist deutlich höher (siehe Abbildung 4-65 a)), was der Reoxidation der reinen LaFeO_3 Phase entspricht (siehe Abbildung 4-63 c)).

Bei der Probe der La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh lassen sich drei Signale erkennen. Unter der temperaturprogrammierten Oxidation ist die La-Ce-Co-Probe stabiler als die La-Ce-Fe-Probe, jeweils dotiert mit Rh.

Die Abbildung 4-65 b) zeigt die Reoxidation der La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh, die im Temperaturbereich von 122 °C-392 °C und bei 851 °C erfolgt. Im Gegensatz dazu liegt das Maximum von LaCoO_3 um 358 °C und der negative Peak von Co_3O_4 bleibt ungefähr im selben Bereich von 867 °C, wobei der negative Peak um ca. 16 °C zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Die Anwesenheit von Rh in der Struktur der modifizierten Oxide in der Form der La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit sowie die Modifizierung der Perovskite mit Ce haben positive Effekte auf die Reoxidationseigenschaften. Die Reoxidationstemperaturen liegen deutlich niedriger als bei LaCoO_3 . Dies gilt auch für die Probe der La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit. Mit erhöhter Dotierung von Rh (in diesem Fall von 1 wt.% Rh) erhöht sich die Sauerstoffaufnahme.



a) b)
Abbildung 4-65: *TPO*-Profile zur Bestimmung der Reoxidationseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischoxide dotiert mit Rh

4.5. Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der autothermen Methanreformierung auf der Basis von perovskitischen Katalysatoren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der synthetisierten perovskitischen Katalysatoren nach der Pechini-Methode vorgestellt. Die Katalysatoren wurden in der neu aufgebauten Versuchsanlage, die bereits in Kapitel 3 (Abschnitt 3.1.4) dargestellt und beschrieben ist, untersucht.

Im Falle der Reaktion für die autotherme Reformierung von Methan basierend auf den perovskitischen Katalysatoren wurde hierbei das katalytische Verhalten zunächst bezüglich des Effekts der H_2 -Reduktion auf die katalytische Aktivität untersucht. Außerdem wurden experimentelle Messungen im Mikroreaktor durchgeführt. Zum einen wurde die Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht, zum anderen die Abhängigkeit vom *S/C*-Verhältnis ("Steam to Carbon" = Verhältnis von Wasserdampfmolekülen zu Kohlenstoffatomen) für die Fälle 0,6; 1 und 2,5 und vom *O/C*-Verhältnis ("Oxygen to Carbon" = Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoffatomen) für die Fälle 0,15 und 0,8. Die Katalysatortests wurden mit einer Gesamtflussrate des Feeds von 25 bis 50 ml/min bestehend aus CH_4 , synthetischer Luft und H_2O durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C bei Atmosphärendruck untersucht. Weiterhin wurden die Katalysatoren für das autotherme Reformieren von Methan im mikrostrukturierten Reaktor bezüglich ihrer Aktivität und der Produktselektivität zu H_2 und CO untersucht, um die optimalen Betriebsparameter zu bestimmen. Zunächst wurden durch die Katalysatoren ohne die Zugabe von Edelmetall die Aktivität und die Selektivität für Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) ermittelt und später

wurden die Katalysatoren mit Edelmetallen (Ru und Rh) dotiert. Zur Verbesserung der Aktivität wurden einige Katalysatoren noch modifiziert.

Darauf folgen nach den Messungen für alle untersuchten Katalysatoren die Darstellung und Diskussion der Versuchsreihen. Die erzielten Ergebnisse und die neu gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden Kapitel zusammengefasst und diskutiert.

4.5.1. Untersuchung der Aktivität der nicht dotierten Perovskite Katalysatoren in Form von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$)

Einfluss von H_2 -Reduktion auf die Aktivität

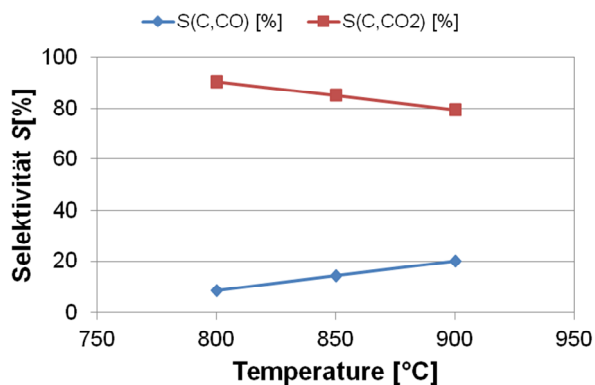
Bei den hier gezeigten ersten Messungen der katalytischen Aktivität wurden zuerst das $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ mit einem Feedvolumenstrom von 50 ml/min an den Katalysatoren untersucht. Anschließend wurde die Wirkung der H_2 -Reduktion für unterschiedliche Zeitdauern (1 h und 4 h) auf die Aktivität der Katalysatoren untersucht. So wurden die nicht dotierten Katalysatoren zunächst für eine Stunde direkt im Reaktor ("in-situ") vor der Reaktion zur autothermen Methanreformierung bei 800 °C unter einem Wasserstoffstrom von 50 ml/min reduziert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.21 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen auch, dass bei allen Katalysatoren in der Formel LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) der Umsatz von Methan deutlich niedriger liegt. In den meisten Fällen (LaNiO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3) wird die Aktivität nach dieser Vorbehandlung erhöht, während der Effekt der Reduktion für die Systeme von LaCoO_3 und LaCrO_3 weniger ausgeprägt ist. Der höchste Methan-Umsatz ist in diesem Fall bei 8 % für den LaNiO_3 -Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C (siehe Tabelle 4.21). Bei den hier präsentierten Katalysatoren nimmt der Methan-Umsatz mit der Temperatur und nach 4 h Reduktion für alle untersuchten Katalysatoren zu. Nach 4 h Reduzierung bei 800 °C erreicht der Methan-Umsatz für den LaNiO_3 -Katalysator einen Wert von ca. 16 % bei der Reaktionstemperatur von 900 °C. Es wird auch beobachtet, dass nach 4 h Reduzierung die Aktivität in der Formel LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) in diesem Fall wie folgt abnimmt: $\text{LaNiO}_3 > \text{LaCrO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaFeO}_3$.

Tabelle 4.21: Wirkung der H_2 -Reduktion auf den Methan-Umsatz bei einem $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ und einem Feedvolumenstrom von 50 ml/min.

		Methan-Umsatz $X(\text{CH}_4)$ [%]								
		ohne Reduktion			1h Reduktion			4h Reduktion		
Nr.	Katalysator	800 °C	850 °C	900 °C	800 °C	850 °C	900 °C	800 °C	850 °C	900 °C
1.	LaNiO_3	3	5	8	8	11	15	7	14	16
2.	LaMnO_3	5	5	6	4	5	7	6	6	7
3.	LaFeO_3	2	3	4	4	5	6	4	5	6
4.	LaCoO_3	5	6	7	3	4	5	5	5	7
5.	LaCrO_3	5	5	6	4	5	7	1	3	8

Einfluss des Feedvolumenstroms und der Reaktionstemperatur auf den Methan-Umsatz und die Selektivität

Bei der Reaktionstemperatur von 900 °C war der Methan-Umsatz auf LaNiO_3 -Katalysator ca. 16 % mit Selektivitäten von 20 % bis 80 % für CO und CO_2 bei 900 °C (siehe Abbildung 4-66 a)). Die Selektivität von CO nimmt mit zunehmender Temperatur von 800 °C bis 900 °C zu, während die Selektivität gegenüber CO_2 durch die Totalverbrennung verringert wird. Die gemessenen molaren Anteile von $\mu\text{-GC}$ der Spezies von H_2 , CO, CO_2 , und H_2O wurden mit dem Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion) den jeweiligen Temperaturen verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4-66 b) gezeigt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit der WGS-Reaktion. Kleine Mengen von C_3 -Spezies (Propan/Propen), die nicht durch die $\mu\text{-GC}$ getrennt werden können, wurden in einem Bereich von 50 bis 52 ppm gemessen und C_2 -Komponenten wurden in diesem Fall nicht gebildet.



Reaktionstemperatur [°C]	Produktzusammensetzung	Gemessen	WGS-Gleichgewicht
		[mol]	[mol]
800	CO	0,0015	0,0006
	H ₂ O	0,6533	0,6524
	CO ₂	0,0156	0,0164
	H ₂	0,0228	0,0237
850	CO	0,0053	0,0050
	H ₂ O	0,6102	0,6099
	CO ₂	0,0311	0,0313
	H ₂	0,0758	0,0761
900	CO	0,0082	0,0078
	H ₂ O	0,5944	0,5940
	CO ₂	0,0328	0,0332
	H ₂	0,0913	0,0916

a)

b)

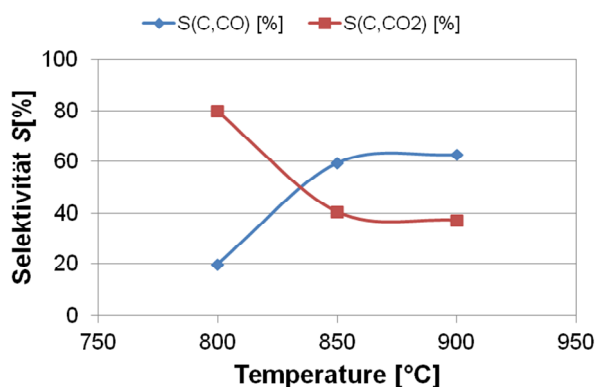
Abbildung 4-66: Einfluss der Temperatur bei der autothermen Reformierung von Methan auf: (a) die Selektivität und (b) die Zusammensetzung der Spezies nach der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) mit Betriebsparametern von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) für den untersuchten LaNiO_3 Katalysator in dem Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C nach 4 h Reduktion ($m_{\text{cat}} = 10,36$ mg).

Diese Ergebnisse zeigen, dass LaNiO_3 hoch aktiv und selektiv für die autotherme Reformierung ist. Die anderen Katalysatoren von LaMnO_3 , LaFeO_3 und LaCoO_3 sind bei diesen Betriebsbedingungen viel weniger aktiv und selektiv zum Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Die Ergebnisse stimmen gut mit der Arbeit von Choudhary et al. überein [308]. Diese Studie zeigt, dass die Probe von LaNiO_3 beispielsweise bei der untersuchten Reaktion hoch aktiv und selektiv ist und die von LaCoO_3 weniger aktiv und überhaupt nicht selektiv als Katalysator für die partielle Oxidation von Methan zum Synthesegas ist. Der Grund dafür ist, dass dieser Katalysator ein guter Verbrennungskatalysator ist [154, 389].

Zum Beispiel untersuchte die Arbeit von Arai et al. [182] die katalytische Verbrennung oder katalytische Oxidation von Methan über verschiedene perovskitische Mischoxide. Entsprechend wurde an diesen Katalysatoren die Reaktion durchgeführt und mit dem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verglichen. Die untersuchten substituierten Oxidsysteme von La-Fe, La-Mn und La-Co zeigten hohe Oxidationsaktivitäten. Die höchste Aktivität wurde von Sr-dotierten LaMnO_3 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$) gemessen, das fast so aktiv wie der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ist. Es wurde ein Methan-Umsatz von 80% erreicht [182]. Die Oxidation an dem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator läuft nach dem Langmuir-Hishelwood-Mechanismus ab, bei dem der adsorbierte Sauerstoff eine wichtige Rolle spielte. Auf der anderen Seite adsorbierte der schwach gebundene Sauerstoff überwiegend auf La-Mn-Oxiden bei niedrigen Temperaturen und dieser Sauerstoff desorbiert mit steigender Temperatur. Der Sauerstoff aus dem Gitter wird bei hohen Temperaturen nach der thermischen Desorption vom adsorbierten Sauerstoff reaktiv [182].

Es ist bekannt, dass ein hohes S/C -Verhältnis von mehr als 2 oft verwendet wird, um die Koksbildung zu verhindern [390], aber in dieser Studie war die Selektivität gegenüber CO_2 im Vergleich mit der CO -Selektivität sehr hoch. Bei Erhöhung des S/C -Verhältnis von 1 bis 3 steigt auch die Oxidationskraft der Reaktionsmischung und verbessert die CO_2 -Bildung auf Kosten der CO -Bildung [391], was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist. Moradi et al. [392] entwickelten $\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskit-Systeme unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahren für die Dampf- und Trockenreformierung von Methan. Sie haben gefunden, dass die Selektivität für CO niedriger als 55 % war und die Ausbeute an Wasserstoff von 98 % höher bei einem Verhältnis $S/C = 1$ ist [392]. Resultate für die vorherigen perovskitischen Oxide LaXO_3 ($X = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) bei niedrigeren S/C -Verhältnis werden in Abbildung 4-67 vorgestellt.

Die Tabelle in Abbildung 4-67 b) zeigt die Selektivitäten für CO , CO_2 und H_2 und den Vergleich mit dem Gleichgewicht der WGS-Reaktion. Die Betriebsparameter waren $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ und ein Feedvolumenstrom von 25 ml/min. Die in Abbildung 4-67 a) gezeigten Ergebnisse sind ähnlich wie die bei höherem S/C -Verhältnis für die ermittelten Ergebnisse des untersuchten LaNiO_3 -Katalysators (siehe Abbildung 4-66). Die Selektivität zu CO erhöht sich schnell mit steigender Temperatur von 800 °C bis 850 °C und zeigt deutlich höhere Werte als bei höherem S/C -Verhältnis und die Selektivität für CO_2 nimmt ab. Die Selektivitäten für CO und CO_2 bei 900 °C betragen 63 % und 37 %.



Reaktionstemperatur [°C]	Produktzusammensetzung	Gemessen [mol]	WGS- Gleichgewicht [mol]
800	CO	0,0099	0,0101
	H ₂ O	0,4156	0,4158
	CO ₂	0,0399	0,0396
	H ₂	0,0996	0,0993
850	CO	0,0831	0,1009
	H ₂ O	0,1830	0,2008
	CO ₂	0,0569	0,0391
	H ₂	0,4197	0,4019
900	CO	0,0921	0,1134
	H ₂ O	0,1703	0,1917
	CO ₂	0,0548	0,0334
	H ₂	0,4457	0,4243

a) b)
Abbildung 4-67: Einfluss der Temperatur bei der autothermen Reformierung von Methan auf: (a) die Selektivität und (b) die Zusammensetzung der Spezies nach der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) mit Betriebsparameter von $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 25 ml/min) für den untersuchten LaNiO_3 Katalysator in dem Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C nach 4h Reduktion ($m_{\text{cat}} = 10,36$ mg).

In der vorliegenden Arbeit wird für den LaNiO_3 -Katalysator die höchste Aktivität erreicht. Der Methan-Umsatz liegt in diesem Fall ca. 53 % bei einer Reaktionstemperatur von 900 °C und $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ bei einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min. Das beste Resultat für die oxidative Dampfreformierung von Methan wurde auf diesem untersuchten Katalysator erreicht.

Überraschenderweise vermindert ein höheres S/C -Verhältnis den Methan-Umsatz und die Selektivität gegenüber CO bei dem LaNiO_3 -Katalysator. Alle anderen Katalysatoren zeigten einen ähnlich niedrigen Methan-Umsatz und hohe Selektivität für CO_2 bei einem $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ wie bereits bei $S/C = 2,5$ gefunden wurde. Tabelle 4.22 zeigt den Methan-Umsatz und die Selektivität für die untersuchten Katalysatoren bei verschiedenen S/C -Verhältnissen und O/C -Verhältnissen. Bei niedrigem $O/C = 0,15$ des höchsten Feedvolumenstroms (niedrige Verweilzeit) verringert sich nicht nur der Methan-Umsatz, wie erwartet, sondern auch die Selektivität zu CO, während die Selektivität in Richtung CO_2 auf LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 und LaCrO_3 steigt. Das bedeutet, dass eine vollständige Verbrennung bei der niedrigeren Verweilzeit begünstigt wurde. Dies ist nicht der Fall bei $O/C = 0,8$, wenn der Methan-Umsatz und Selektivität viel weniger durch den Feedvolumenstrom (Verweilzeit) beeinflusst werden.

Tabelle 4.22: Der Methan-Umsatz und die Selektivitäten von CO und CO_2 bei verschiedenen S/C - und O/C -Verhältnissen bei 900 °C nach 4h Reduktion.

		Feedvolumenstrom = 25 ml/min			Feedvolumenstrom = 50 ml/min		
Katalysator	m_{cat} [mg]	$X(\text{CH}_4)$	$S(\text{CO})$	$S(\text{CO}_2)$	$X(\text{CH}_4)$	$S(\text{CO})$	$S(\text{CO}_2)$
$S/C = 1$ and $O/C = 0,15$							
LaNiO_3	10,36	52	63	37	40	57	43
LaMnO_3	10,24	13	7	93	8	2	98
LaFeO_3	11,84	13	17	83	6	3	97
LaCoO_3	11,51	20	21	74	14	12	81
LaCrO_3	10,42	11	4	95	7	12	87
$S/C = 2,5$ and $O/C = 0,15$							
LaNiO_3	10,36	30	28	72	16	20	80
LaMnO_3	10,24	9	0.11	99	7	1	99
LaFeO_3	11,84	11	1	99	6	1	99
LaCoO_3	11,51	17	6	85	7	1	94
LaCrO_3	10,42	14	4	95	8	10	90

S/C = 0,6 and O/C = 0,8							
LaNiO ₃	10,36	47	30	70	32	31	69
LaMnO ₃	10,24	25	1	99	23	1	99
LaFeO ₃	11,84	25	8	92	22	12	88
LaCoO ₃	11,51	30	7	91	28	4	94
LaCrO ₃	10,42	23	2	97	20	4	96

4.5.2. Untersuchung der Aktivität der edelmetalldotierten Perovskite LaNiO₃(Ru, Rh), La-Ce-Fe-O(Rh) und La-Ce-Co-O(Rh)

Auf der Basis des ersten Primärscreenings wurde der bisher am besten geeignete Katalysator (LaNiO₃) mit Edelmetall von Ru und Rh jeweils mit unterschiedlichen Beladungen von 0,1 bis 1 wt.% dotiert und entsprechend der Performance auf die Aktivität für die autotherme Reformierung von Methan weiterhin untersucht.

4.5.2.1 LaNiO₃-Katalysatoren dotiert mit Ru und Rh

Einfluss der H₂-Reduktion auf die Aktivität

Die Abbildung 4-68 zeigt den Methan-Umsatz für die Probe von LaNiO₃-dotiert mit 1 wt.% Ru im Vergleich mit und ohne H₂-Reduktion für die untersuchten Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ und einem Feedvolumenstrom von 50 ml/min. Erstens zeigen die Ergebnisse einen relativ höheren Methan-Umsatz für die das Edelmetall enthaltende Probe mit und ohne Reduktion und außerdem zeigte die Reduktion eine deutliche Auswirkung auf die Performance des Katalysators. Im Vergleich zur undotierten LaNiO₃-Probe zeigen die Ergebnisse, dass die Zugabe von 1 wt.% Ru einen positiven Einfluss auf die Aktivität hat und der Methan-Umsatz nach einer vierstündigen H₂-Reduktion von 16 % auf 38 % gestiegen ist. Ohne Reduktion wurde ein Methan-Umsatz von 44 % erreicht (siehe Abbildung 4-68).

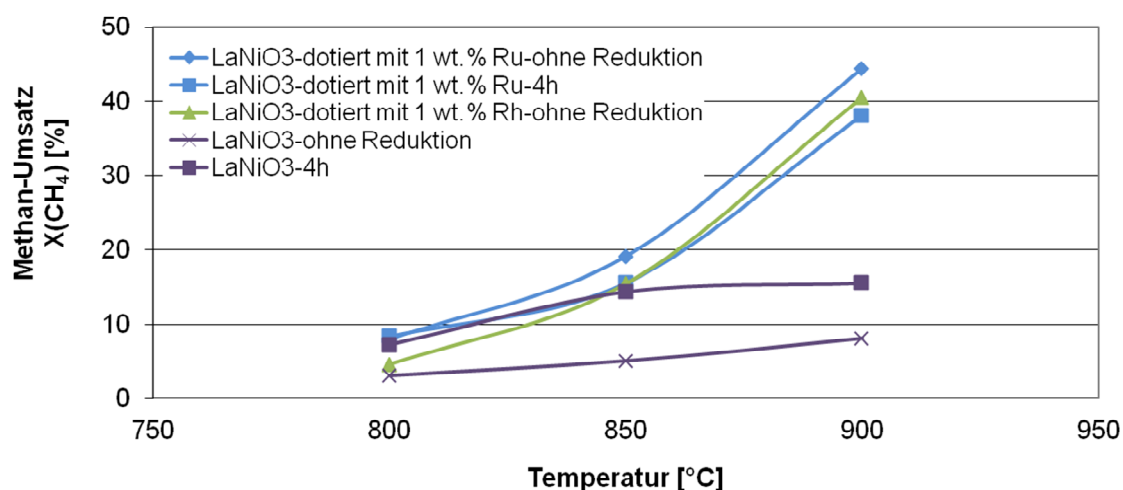
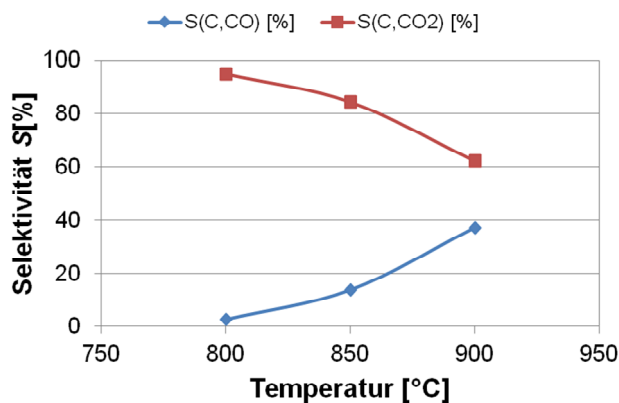


Abbildung 4-68: Einfluss der H₂-Reduktion "in-situ" im Reaktor für den untersuchten Katalysator von LaNiO₃-dotiert mit 1 wt.% Ru und 1 wt.% Rh mit und ohne Reduktion und einem Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min).

Die Ergebnisse haben auch gezeigt, dass die Vorbehandlung des Katalysators auf frischen und reduzierten Katalysator zu höheren Methan-Umsätzen führen kann. Der Unterschied bei dem frischen Katalysator ist nur geringfügig signifikant, was darauf hinweist, dass das Weglassen des Reaktionsschritts hilfreich für die praktisch gemessene Anwendung sein kann. Abbildung 4-68 zeigt auch, dass die Probe mit 1 wt.% Ru auf ca. 44 % Methan-Umsatz bei 900 °C erreicht wurde, wobei die Probe dotiert mit 1 wt.% Rh im Gegensatz dazu

einen Methan-Umsatz von etwa 41 % bei der gleichen Reaktionstemperatur zeigt. Die Dotierung selbst von 1 wt.% Ru zeigt eine deutliche Verbesserung der Aktivität und einen erkennbaren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators. Die Veränderung der Selektivität zum Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) ohne Reduktion auf die Proben jeweils dotiert mit 1 wt.% Ru ist in Abbildung 4-69 dargestellt.

Die Selektivität von CO steigt mit der höheren Temperatur rasch an und die Produktion vom Synthesegas beginnt ab 800 °C. Gleichzeitig sinkt die Selektivität von CO_2 im gleichen Bereich (siehe Abbildung 4-69 a)). Mit der höheren Temperatur sinkt die Wassermenge für die WGS-Reaktion, während gleichzeitig die Menge an CO_2 und H_2 höher wird. Dies zeigt, dass die WGS-Reaktion in Vorwärtsrichtung abläuft und alle Spezies in guter Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Gleichgewicht für die Reaktion entsprechend der Reaktionstemperatur von 800 °C bis 900 °C sind (siehe Abbildung 4-69 b)). Der Einfluss der Struktur von LaNiO_3 bei der Änderung des Edelmetalls ist für die Selektivitäten von CO und CO_2 in der Abbildung 4-70 a) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Katalysator von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh selektiver für CO im Temperaturbereich von 800 bis 900 °C ist. Die Selektivität beträgt bei 900 °C ca. 48 % im Gegensatz zu der Probe von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru, bei der Selektivität von CO bei 37 % lag. Die Selektivität von CO_2 mit einer Dotierung von Rh ist niedriger als bei Ru. Diese waren jeweils 51 % und entsprechend 62 %. Es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht für die WGS-Reaktion ein und die gemessenen Spezies stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten für die Reaktion überein (siehe Abbildung 4-70 b)).

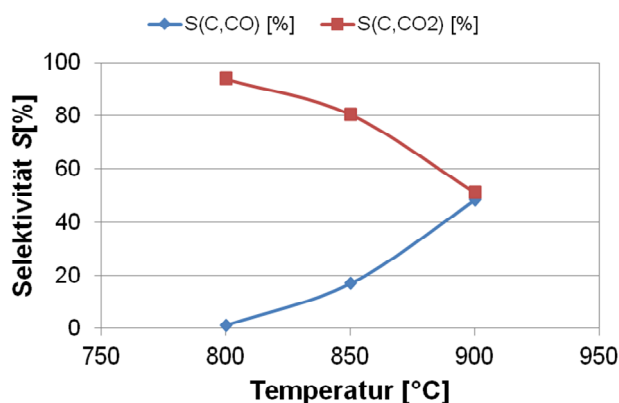


Reaktionstemperatur [°C]	Produktzusammensetzung	Gemessen [mol]	WGS-Gleichgewicht [mol]
800	CO	0,0005	0,0011
	H ₂ O	0,5597	0,5603
	CO ₂	0,0169	0,0164
	H ₂	0,0344	0,0338
850	CO	0,0053	0,0088
	H ₂ O	0,4980	0,5014
	CO ₂	0,0327	0,0293
	H ₂	0,1197	0,1163
900	CO	0,0315	0,0455
	H ₂ O	0,3428	0,3568
	CO ₂	0,0525	0,0385
	H ₂	0,2892	0,2752

a)

b)

Abbildung 4-69: Einfluss der Temperatur während der autothermen Methanreformierung für den untersuchten LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru ohne Reduktion: (a) auf die Selektivität und (b) die Wassergas-Shift-Reaktion für die Betriebsparameter $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) ($m_{\text{cat}} = 9,59$ mg).



Reaktionstemperatur [°C]	Produktzusammensetzung	Gemessen [mol]	WGS-Gleichgewicht [mol]
800	CO	0,0001	0,0001
	H ₂ O	0,5469	0,5469
	CO ₂	0,0099	0,0099
	H ₂	0,0056	0,0056
850	CO	0,0049	0,0047
	H ₂ O	0,5179	0,5177
	CO ₂	0,0233	0,0234
	H ₂	0,0808	0,0810
900	CO	0,0319	0,0281
	H ₂ O	0,4470	0,4432
	CO ₂	0,0337	0,0376
	H ₂	0,2123	0,2161

a)

b)

Abbildung 4-70: Einfluss der Temperatur während der autothermen Methanreformierung für den untersuchten LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh ohne Reduktion: (a) auf die Selektivität und (b) die Wassergas-Shift-Reaktion für die Betriebsparameter $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) ($m_{\text{cat}} = 11,45$ mg).

Die autotherme Reformierung von Methan zum Synthesegas über den LaNiO_3 -dotiert mit unterschiedlichen Edelmetallen in diesem Fall mit 1 wt. % Ru und Rh ist zum Vergleich in der Abbildung 4-71 angegeben. Die zwei Proben sind ohne H_2 -Reduktion untersucht worden und diese Probe dotiert mit 1 wt. % von Ru zeigt einen Methan-Umsatz von 44 % im Vergleich zu der Probe dotiert mit 1 wt. % Rh, bei dem Umsatz bei ca. 41 % lag. Die Ergebnisse zeigen eine ähnliche Resultate bei gleichen Betriebsparametern von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ und einem Feedvolumenstrom von 50 ml/min für die autotherme Reformierung von Methan.

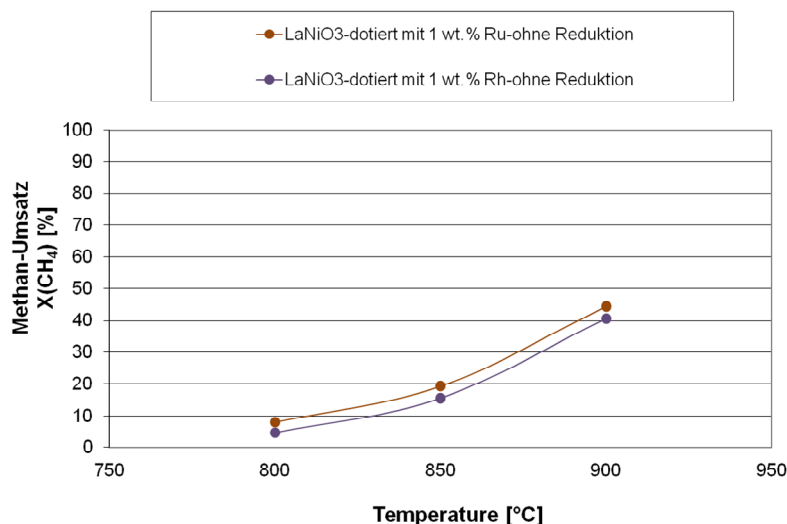


Abbildung 4-71: Einfluss der H_2 -Reduktion "in-situ" im Reaktor für den untersuchten Katalysator von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru und einem Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min).

Einfluss des Feedvolumenstromes als Betriebsparameter auf die Aktivität und Selektivität

Die Tests zeigen, dass die optimalen Betriebsparameter für alle untersuchten dotierten Katalysatoren mit Edelmetall bei $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ liegen und nicht bei höheren S/C -Verhältnissen. Die entsprechenden Ergebnisse sind für die autotherme Reformierung von Methan an dotierten Katalysatoren von LaNiO_3 jeweils mit 1 wt.% Ru und Rh in der Tabelle 4.23 für jeweils $S/C = 0,6$ und $2,5$ und $O/C = 0,8$ und $0,15$ dargestellt. Der maximale Methan-Umsatz entsprach etwa 92 % beim Rh-dotierten LaNiO_3 -Katalysator und ca. 73 % für Ru für ein $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ (siehe Tabelle 4.23). In der Tabelle 4.23 sind auch die Selektivitäten von CO und CO_2 gezeigt. Die Selektivität zu CO auf LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh ist höher im Vergleich zu der Probe von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru bei denselben Betriebsbedingungen. Bei einem $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ hat offensichtlich die Probe von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh ihre Aktivität während des Tests verloren und zeigte einen sehr niedrigen Methan-Umsatz und hohe Selektivität gegenüber C_3 -Spezies (hier nicht gezeigt). Es konnte keine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden.

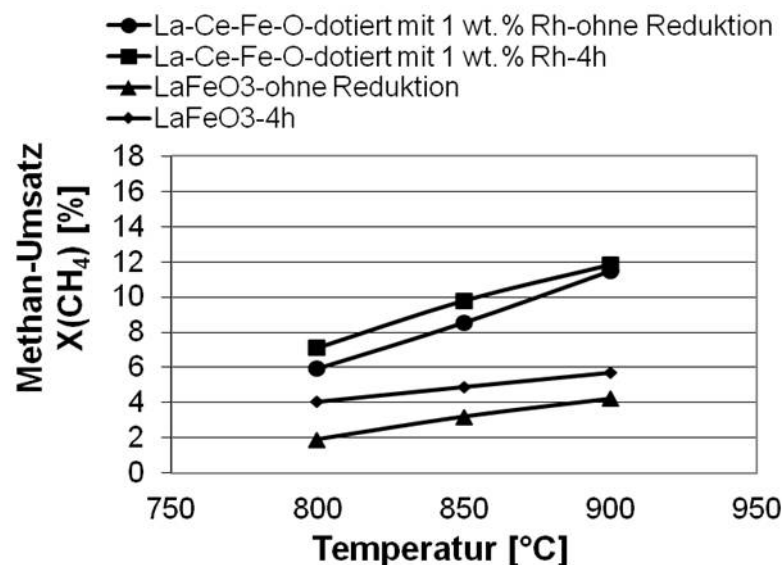
Tabelle 4.23: Selektivitäten von CO und CO_2 für einen Feedvolumenstrom von 25 ml/min und Betriebsbedingungen $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ und $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ bei 900 °C auf LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru und Rh ohne Reduktion.

Katalysator	m_{cat} [mg]	$X(\text{CH}_4)$	$S(\text{CO})$	$S(\text{CO}_2)$
$S/C = 0,6$ and $O/C = 0,8$				
LaNiO_3 (4h Reduktion)	10,36	47	30	70
LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru-ohne Reduktion	9,56	73	68	32
LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh-ohne Reduktion	11,45	92	79	21
$S/C = 2,5$ and $O/C = 0,15$				
LaNiO_3 (4h Reduktion)	10,36	30	28	72
LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru-ohne Reduktion	9,56	41	65	35
LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh-ohne Reduktion	11,45	1	12	-

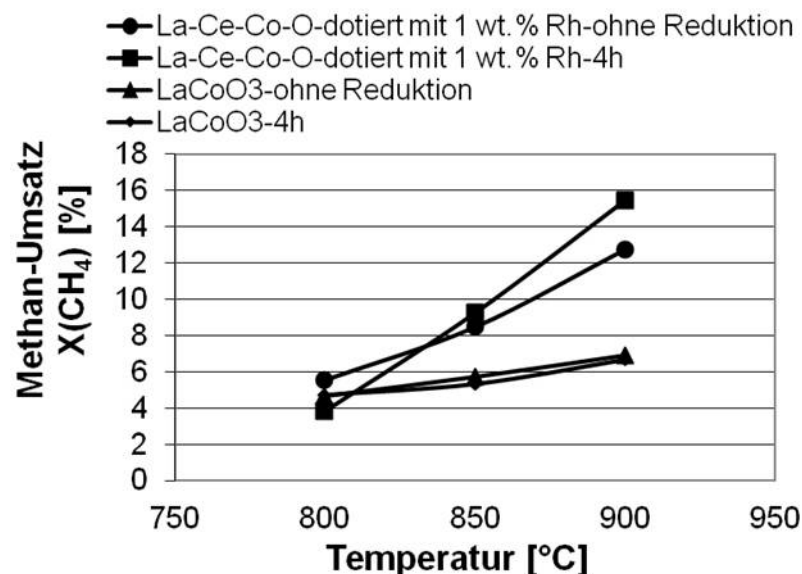
4.5.2.2 La-Ce-(Fe-Co)-O dotiert mit Rh

Einfluss der H_2 -Reduktion auf die Aktivität

Der Einfluss der H_2 -Reduktion direkt im Mikroreaktor ("in-situ") für die modifizierten Oxide durch die Substitution von La durch Ce in Form von La-Ce-Fe-O und La-Ce-Co-O dotiert mit Rh und ihre Resultate bei der autotherme Dampfreformierung von Methan zusammen mit dem Methan-Umsatz ist in der Abbildung 4-72 dargestellt. Die Methan-Aktivität und der Methan-Umsatz wurden nach 4h Reduktion erhöht. Die Substitution von La durch Ce hat eine positive Wirkung auf die Aktivität und der Methan-Umsatz ist in diesem Fall zweimal höher als für die Proben in Form von reinen $LaCoO_3$ und $LaFeO_3$ ohne Edelmetall (siehe Abbildung 4-72). Tabelle 4.24 zeigt den Methan-Umsatz mit und ohne Reduktion im Wasserstoff bei 800 °C. Der höchste Methan-Umsatz wurde bei einer La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskite gemessen. Er betrug 47 % bei einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min und einem $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ (siehe Tabelle 4.24). Die Produktzusammensetzung entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht der WGS-Reaktion bei der untersuchten Reaktionstemperatur von 900 °C.



a)



b)

Abbildung 4-72: Einfluss der H_2 -Reduktion "in-situ" im Reaktor für die untersuchten Katalysatoren von (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt. % Rh und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt. % Rh bei den Betriebsparametern von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) im Vergleich zu undotierten perovskitischen Katalysatoren von $LaFeO_3$ und $LaCoO_3$.

Tabelle 4.24: Methan-Umsatz bei der autothermen Dampfreformierung bei 900 °C auf La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt. % Rh mit und ohne Reduktion bei 800 °C bei unterschiedlichen S/C- und O/C-Verhältnissen und einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min.

Katalysator	m _{cat} [mg]	S/C = 2,5	S/C = 1	S/C = 0,6
		O/C = 0,15	O/C = 0,15	O/C = 0,8
La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,38	11	22	25
La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-ohne Reduktion	10,38	13	8	24
La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,88	35	47	39
La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-ohne Reduktion	10,18	20	24	32

Einfluss der Dotierung auf die Aktivität

Der nächste Schritt bei der Entwicklungsarbeit konzentrierte sich auf die Variation der Menge an Rh in der Struktur der Perovskite. Eine gute Leistungsfähigkeit wurde für die La-Ce-Fe-O Probe dotiert mit 0,5 wt. % Rh realisiert, bei der ein Methan-Umsatz von 37 % im Vergleich zu der reinen LaFeO₃ Probe bei einer Betriebsbedingung von S/C = 0,6 und O/C = 0,8 erzielt wurde (siehe Tabelle 4.25).

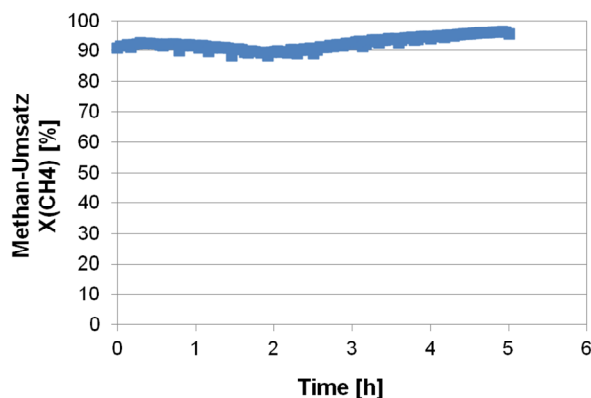
Tabelle 4.25: Methan-Umsatz bei der autothermen Dampfreformierung bei 900 °C auf La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt.% Rh und ohne Edelmetall nach 4 h Reduktion bei unterschiedlichen S/C- und O/C-Verhältnissen und einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min.

Katalysator	m _{cat} [mg]	S/C = 2,5	S/C = 1	S/C = 0,6
		O/C = 0,15	O/C = 0,15	O/C = 0,8
LaFeO ₃ -4h Reduktion	11,84	11	13	25
La-Ce-Fe-O-dotiert mit 0,1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,13	27	29	33
La-Ce-Fe-O-dotiert mit 0,5 wt.% Rh-4h Reduktion	10,83	30	33	37
La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,38	11	22	25
LaCoO ₃ -4h Reduktion	11,51	17	20	30
La-Ce-Co-O-dotiert mit 0,1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,07	19	41	40
La-Ce-Co-O-dotiert mit 0,5 wt.% Rh-4h Reduktion	10,31	42	62	57
La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt.% Rh-4h Reduktion	10,88	35	47	39

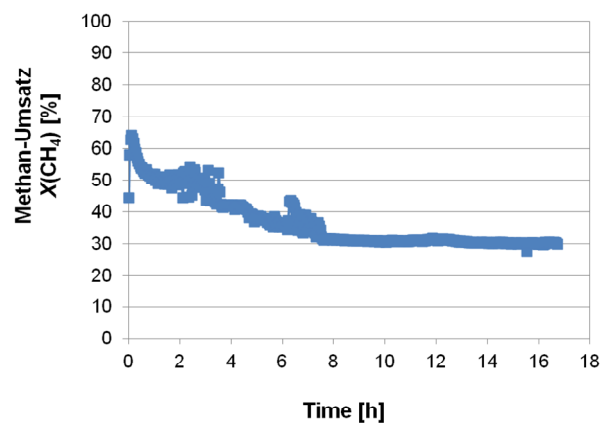
Der La-Ce-Co-O Katalysator dotiert mit Rh zeigt eine höhere Aktivität als der Katalysator La-Ce-Fe-O für die autotherme Dampfreformierung von Methan. Der höchste Methan-Umsatz betrug 62 %, der für die La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit 0,5 wt.% erreicht wurde und die Betriebsbedingungen waren S/C = 1 und O/C = 0,15 bei einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min (siehe Tabelle 4.25). Eine mögliche Erklärung dafür ist die höchste Oberfläche, die für die Probe dotiert mit 0,1 bis 1 wt.% Rh bestimmt wurde. Einen Vergleich findet man in der Abbildung 4-53. Ein ähnlicher Methan-Umsatz von 57 % wurde bei S/C = 0,6 und O/C = 0,80 erreicht (siehe Tabelle 4.25).

4.5.3. Stabilitätstest von LaNiO₃-dotiert mit 0,1 wt.% Rh

Die Stabilitätstests für die autotherme Methanreformierung über der Probe von LaNiO₃-dotiert mit 0,1 wt.% Rh für zwei verschiedene Betriebsbedingungen sind in der Abbildung 4-73 dargestellt. Im Fall des höheren S/C-Verhältnisses von 1 ist der Katalysator etwa 5h stabil und der Methan-Umsatz über die gesamte Laufzeit liegt im Bereich von 90 % bis 92 %. Unter einem niedrigen S/C-Verhältnis von 0,6 und O/C = 0,8 ist der Katalysator längere Zeit aktiv im Vergleich zu S/C = 1. Am Anfang der Reaktion über den Katalysator nimmt zunächst der Methan-Umsatz ab, um nach 8h konstant zu bleiben. Unter diesen Bedingung ist der Methan-Umsatz über eine Laufzeit von insgesamt 16h stabil und beträgt durchschnittlich X(CH₄) = 37 % (siehe Abbildung 4-73 b)).



a)



b)

Abbildung 4-73: Stabilitätstests über LaNiO_3 -dotiert mit 0,1 wt. % Rh bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen: (a) $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ und (b) $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ (Feedvolumenstrom = 25 ml/min).

5. Anwendung der Ökobilanzierung (LCA, Life Cycle Assessment)

Die nachfolgenden LCA-Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Qi Wang an der TU Eindhoven (Hessel-Gruppe) erstellt. Die Aufgabe der TU Darmstadt/IMM war hier die Auswahl, Bereitstellung und Aufarbeitung der benötigten Daten. Die Zielsetzungen der LCA-Analyse wurden gemeinsam erarbeitet. An der TU Eindhoven wurden die LCA-Analysen dann ausgeführt. Die Ergebniserstellung wurde von gemeinsamer Diskussion und Analyse begleitet, die dann auch in ein referiertes Paper mündete.

Die Ergebnisse der Ökobilanzierung für den miniaturisierten GlidArc® Reformier werden in diesem Kapitel 5 für den Fall der Methanreformierung vorgestellt. Die Ökobilanz wird oft durch viele Einflusskategorien (>10) dargestellt, die die Auswirkungen auf die Atmosphäre, Gewässer, Boden, Mensch, etc. beschreiben. Für die hier zu machenden Untersuchungen wurden die nachfolgenden Kategorien wie folgt ausgewählt. Die hier benutzte Bilanz umfasst als Einflusskategorien die Luftemissionen, sowie das Betriebsabwasser ("waste water") und die Partikelemissionen $> 2 \mu\text{m}$ und $< 10 \mu\text{m}$. Die Bestimmung der Treibhausgase oder die Emissionsmenge, einschließlich Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O) basiert auf der Produktion vom Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Die meisten Werte werden pro kg/mol ($\text{H}_2 + \text{CO}$) über die Lebensdauer des Systems gemittelt, so dass das relative Treibhauspotential (GWP) oder kg CO_2 -Äquivalent pro mol ($\text{H}_2 + \text{CO}$) als Beitrag der Belastungen aus den verschiedenen Betriebsbedingungen in diesem Fall untersucht werden kann. Die Funktionseinheit für das System, die auch als Produktionsmenge an Synthesegas für diese Analyse gewählt wurde, ist im Unterkapitel 3.3 erläutert. Als Vergleichswert für den realtiven Effekt des Beitrags zum ermittelten Treibhauseffekt wird für den Zeitraum von 100 Jahren die mittlere Erwärmungswirkung bezogen auf CO_2 nach dem IPCC-Wert ("Intergovernmental Panel on Climate Change") von Houghton et al. [393] angegeben.

5.1.1. Bestimmung der Gasfreisetzung im miniaturisierten GlidArc® Reformier

Der Effekt der angelegten Spannung auf die gesamten Luftemissionen in dem Fall von den Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 2 l/min ist jeweils in Abbildung 5-1 a) und 5-1 b) gezeigt. Der Vergleich zeigt, dass die Gasfreisetzung in den gesamten Luftemissionen stark von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich sowohl von der angelegten Spannung als auch von dem O/C -Verhältnis. Zuerst wurde nach der LCA-Analyse für die hier dargestellten Abbildungen 5-1 a) und b) beobachtet, dass mit der Zunahme des O/C -Verhältnisses von 1 auf 2 die Gasfreisetzung von CO_2 stark zunimmt. Bei einem $O/C = 2$ wurde auch beobachtet, dass mit der Zunahme der angelegten Spannung von $U_g = 2,6 \text{ kV}$ auf $U_g = 4,6 \text{ kV}$ der Wert für das CO_2 als eine Komponente der gesamte Gasfreisetzung enorm von 44 [kg/mol ($\text{H}_2 + \text{CO}$)] auf 59 [kg/mol ($\text{H}_2 + \text{CO}$)] steigt. In Bezug auf die Gesamtluftemissionen wird die

größte Menge CO_2 bei diesen zwei Betriebsbedingungen in dem System des miniaturisierten GlidArc® Reformers erzeugt. In diesem Fall kann die überwiegende Mehrheit des CO_2 in die Luft freigegeben werden. Von Feedvolumenstrom her ist der Anteil von Methan bei $O/C = 2$ weniger als bei $O/C = 1$ und dementsprechend ist die Menge an Luft höher bei $O/C = 2$ als bei $O/C = 1$, sodass mehr CO_2 produziert werden kann. Das höchste H_2/CO -Verhältnis von 2,17 wurde bei $O/C = 1$ erreicht. Bei $O/C = 2$ erreicht man nur 1,33 bei der Methanreformierung in demselben System des miniaturisierten GlidArc® Reformers. Die Ergebnisse der Ökobilanzierung sind auf $\text{kg/mol (H}_2 + \text{CO)}$ bezogen. Daraus kann man schließen, dass für eine höhere Produktion an Synthesegas ($O/C = 1$) der Anteil von CO_2 in der Luft geringer als bei einem $O/C = 2$ ist.

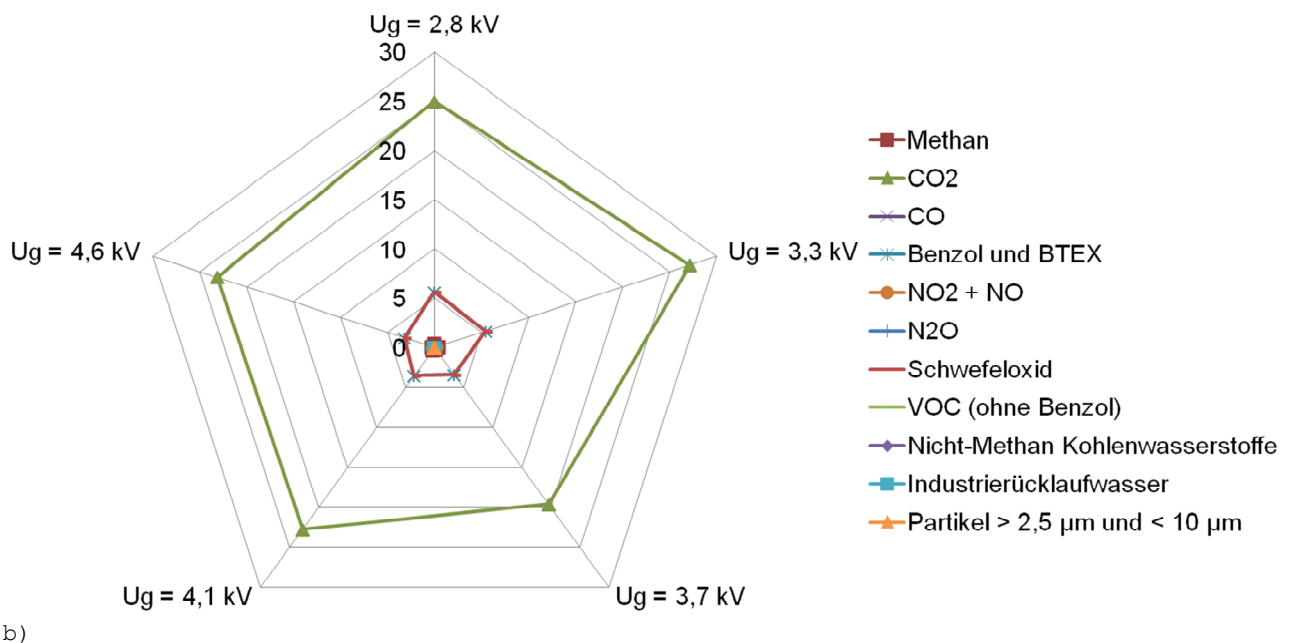
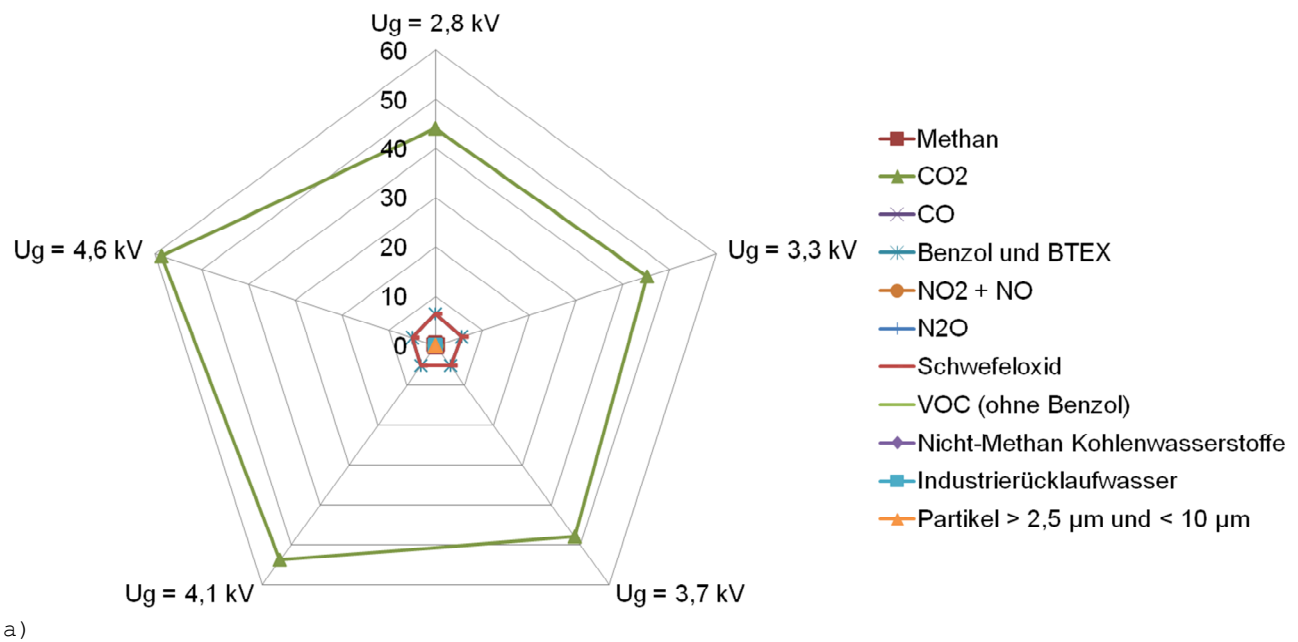


Abbildung 5-1: Effekt der angelegten Spannung auf die gesamten Luftemissionen in dem Fall von einem Feedvolumenstrom von 2 l/min und die Betriebsbedingungen: (a) $O/C = 2$ und (b) $O/C = 1$.

Nach CO_2 sind Benzol, *BTEX* und Schwefeloxid die nächstgrößten Parameter für die zwei untersuchten Fälle im Bereich von 3 bis 5 $[\text{kg/mol (H}_2 + \text{CO)}]$. Ihnen folgen Methan, *VOC* (ohne Benzol) und $\text{NO}_2 + \text{NO}$. Den

kleinsten Einfluss unter $0,1 \text{ [kg/mol(H}_2\text{+CO)]}$ haben die Gasfreisetzung von Betriebsabwasser, Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe ("NMHCs"), Partikel und N_2O . Ein Vergleich und eine Ökobilanz der Wasserstoffproduktion durch katalytische Dampfreformierung von Erdgas aus der Arbeit von Spath [394] finden sich in der Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom = 2 l/min ($U_g = 4,6 \text{ kV}$).

Gasfreisetzung	$O/C = 2$	$O/C = 1$	(g/kg H_2)*
	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	
Methan	0,3821	0,25	59,8
CO_2	59	23	10 620,6
CO	0,0402	0,0159	5,7
Benzol und BTEX	4,9296	3,1891	1,4 (Benzen)
$\text{NO}_2 + \text{NO}$	0,0493	0,0190	12,3 ($\text{NO}_x + \text{NO}_2$)
N_2O	0,0011	0,0004	0,04
Schwefeloxid	4,9299	3,1892	9,5 (SO_x als SO_2)
VOC (ohne Benzol)	0,1588	0,1021	-
Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs")	0,0013	0,0018	16,8
Betriebsabwasser	0,0124	0,0038	-
Partikel > $2,5 \mu\text{m}$ und < $10 \mu\text{m}$	0,0036	0,0014	2

* Ökobilanz der Wasserstoffproduktion durch katalytische Dampfreformierung von Erdgas [394]

Tabelle 5.2: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen mit einem Feedvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min ($O/C = 1$, $U_g = 4,6 \text{ kV}$).

Gasfreisetzung	2 l/min, $O/C = 1$	4 l/min, $O/C = 1$	6 l/min, $O/C = 1$	8 l/min, $O/C = 1$	10 l/min, $O/C = 1$
	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)	kg/mol ($\text{H}_2\text{+CO}$)
Methan	0,2467	0,0009	0,0009	0,0005	0,0009
CO_2	23	17	14	7	12
CO	0,0159	0,0120	0,0093	0,0050	0,0084
Benzol und BTEX	3,1891	0,0043	0,0051	0,0030	0,0066
$\text{NO}_2 + \text{NO}$	0,0190	0,0143	0,0112	0,0060	0,0101
N_2O	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002
Schwefeloxid	3,1892	0,0043	0,0052	0,0030	0,0067
VOC (ohne Benzol)	0,1021	0,0011	0,0011	0,0006	0,0010
Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs")	0,0018	0,0018	0,0024	0,0021	0,0020
Betriebsabwasser	0,0038	0,0039	0,0040	0,0044	0,0042
Partikel > $2,5 \mu\text{m}$ und < $10 \mu\text{m}$	0,0014	0,0011	0,0008	0,0005	0,0008

Tabelle 5.2 zeigt den Vergleich für die gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen mit einem Feedvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min und einem O/C -Verhältnis von 1 ($U_g = 4,6 \text{ kV}$) für die Methanreformierung des miniaturisierten GlidArc® Reformers. Die Freisetzung von CO_2 nimmt mit dem Feedvolumenstrom von 2 l/min von $23 \text{ [kg/mol (H}_2\text{+CO)]}$ auf $12 \text{ [kg/mol (H}_2\text{+CO)]}$ mit einem Minimum bei 8 l/min ab. Fast die gleiche Menge an Benzol, BTEX und Schwefeloxiden wurde bei einem niedrigen Feedvolumenstrom von 2 l/min produziert und freigegeben. Sie nimmt mit den untersuchten Feedvolumenströmen von 2 l/min auf 10 l/min ab. Die Reihenfolge der anderen freigesetzten Luftemissionen ist in dem Fall von 2 l/min wie folgt: Methan > VOC (ohne Benzol) > $\text{NO}_2 + \text{NO}$ > CO > Betriebswasser > Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs") > Partikel > N_2O . Im Gegensatz dazu ist die Reihenfolge in dem Fall von 10 l/min , wie folgt: CO_2 > $\text{NO}_2 + \text{NO}$ > CO > Schwefeloxid > Benzol und BTEX > Betriebswasser > Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs") > Methan > Partikel > N_2O (siehe Tabelle 5.2).

Tabelle 5.3: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen von $O/C = 1$ bis $O/C = 2$ für einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6$ kV).

	$O/C = 2$	$O/C = 1,8$	$O/C = 1,6$	$O/C = 1,4$	$O/C = 1,2$	$O/C = 1$
Gasfreisetzung	kg/mol (H_2+CO)	kg/mol (H_2+CO)	kg/mol (H_2+CO)	kg/mol (H_2+CO)	kg/mol (H_2+CO)	kg/mol (H_2+CO)
Methan	0,0011	0,0009	0,0008	0,0008	0,0005	0,0005
CO ₂	19,4	16,7	14,3	13,7	8,5	7,3
CO	0,0133	0,0115	0,0098	0,0094	0,0059	0,0050
Benzol und BTEX	0,0056	0,0046	0,0042	0,0047	0,0031	0,0030
NO ₂ + NO	0,0161	0,0139	0,0119	0,0113	0,0070	0,0060
N ₂ O	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001
Schwefeloxid	0,0057	0,0047	0,0043	0,0048	0,0032	0,0030
VOC (ohne Benzol)	0,0018	0,0015	0,0012	0,0012	0,0008	0,0006
Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs")	0,0014	0,0016	0,0017	0,0018	0,0020	0,0021
Betriebsabwasser	0,0116	0,0095	0,0084	0,0068	0,0055	0,0044
Partikel > 2,5 µm und < 10 µm	0,0012	0,0010	0,0009	0,0008	0,0005	0,0005

Die Ergebnisse in der Tabelle 5.3 zeigen, dass mit der Abnahme des O/C -Verhältnisses von 2 auf 1 die Menge an CO₂ von 19,4 [kg/mol (H_2+CO)] auf 7,3 [kg/mol (H_2+CO)] abnimmt. Bei einem $O/C = 1$ wurde mehr Synthesegas mit einem Verhältnis von $H_2/CO = 2,13$ produziert, gefolgt von CO₂, NO₂+NO, CO, Betriebswasser, Benzol und BTEX genauso wie Schwefeloxid, Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe ("NMHCs"), Methan, Partikel und N₂O jeweils mit einer Menge an 0,0001 [kg/mol (H_2+CO)] (siehe Tabelle 5.3).

5.1.2. Treibhausgase als Ursache für die globale Erwärmung der Erde (GWP)

Als Ursache für die globale Erwärmung der Erde gilt eine Kombination von Treibhausgasen aus CO₂, CH₄ und N₂O-Emissionen, das sogenannte GWP-System. Die größte Emission in dieses System ist die Menge an CO₂. Die CO₂-Menge nach dem IPCC-Wert ist jeweils gemittelt über 100 Jahre gemäß des Kyoto-Protokolls für das globale Treibhausgas (GWP) [393, 395]. So kann das GWP eines Systems zur CO₂-Äquivalenz bestimmt werden, um dessen Gesamtbeitrag zum globalen Klimawandel zu beschreiben. Ein Vergleich des Nettobetrag des Treibhauspotentials (GWP) sowie dessen GWP-Betrags bezogen auf ein CO₂-Äquivalent pro mol Synthesegas (H_2+CO) ist in der Tabelle 5.4 für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 2 l/min gegeben. Man sieht, dass CO₂ der wichtigste Faktor ist, gefolgt von CH₄ und N₂O. Für das untersuchte System nimmt das GWP [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] für den Fall von einem höheren O/C -Verhältnis von 59 auf 23 ab und dementsprechend nehmen die Menge an CH₄ und N₂O schließlich ab (siehe Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Vergleich des Treibhauspotentials (GWP) für die globale Erwärmung der Erde für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min ($U_g = 4,6$ kV).

Betriebsparameter	Treibhausgas-emissionen	Emissionsmenge [kg/mol (H_2+CO)]	GWP bezogen auf CO ₂ (100 Jahre IPCC-Wert)	GWP [kg CO ₂ -Äquivalent/mol (H_2+CO)]
$O/C = 2$	CH ₄	0,3821	21	8,0246
	CO ₂	59	1	59
	N ₂ O	0,0011	310	0,3335
	GWP	N/A	N/A	67
$O/C = 1$	CH ₄	0,2467	21	5,1804
	CO ₂	23	1	23
	N ₂ O	0,0004	310	0,1316
	GWP	N/A	N/A	28

Die Menge an CO₂, CH₄ und N₂O variiert mit der Zunahme des Feedvolumenstroms von 2 l/min bis 10 l/min im Bereich von 23 [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] auf 12 [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] für CO₂ bei einem niedrigen O/C -Verhältnis von 1 (siehe Tabelle 5.5). Für Methan macht der GWP-Betrag von 5 [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min aus und wurde für einen Feedvolumenstrom von 10 l/min auf 0,020 [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] ermittelt. Demzufolge nimmt die Menge an N₂O inderselben Weise von 0,132 [kg CO₂-Äquivalent/mol (H_2+CO)] auf ca. 0,070 [kg CO₂-Äq

-uivalent/mol (H_2+CO)] ab. Der Nettobetrag zum *GWP* für das untersuchte System des miniaturisierten GlidArc® Reformer für die Plasmareformierung von Methan ergibt einen Wert von 28 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] für den Fall von 2 l/min und 12 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] für den hohen Volumenstrom. Das heißt, dass für die Produktion von Synthesegas (H_2+CO) mit entsprechend höherem H_2/CO -Verhältnis von 2,22 die Menge an Treibhausgasen, wie CO_2 , CH_4 und N_2O , niedriger sind als im bei einem Feedvolumenstrom von 2 l/min. Das Verhältnis ist 2,17. Das System arbeitet in diesem Fall umweltfreundlicher.

Tabelle 5.5: Vergleich des Treibhauspotentials (*GWP*) für die globale Erwärmung der Erde für einen Feedvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min ($O/C = 1$, $U_g = 4,6$ kV).

Betriebsparameter	Treibhausgas-emissionen	Emissionsmenge [kg/mol (H_2+CO)]	<i>GWP</i> bezogen auf CO_2 (100 Jahre <i>IPCC</i> -Wert)	<i>GWP</i> [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)]
2 l/min, $O/C = 1$	CH_4	0,2467	21	5,1804
	CO_2	23,1123	1	23,1123
	N_2O	0,0004	310	0,1316
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	28,4243
4 l/min, $O/C = 1$	CH_4	0,0009	21	0,0199
	CO_2	17,4901	1	17,4901
	N_2O	0,0003	310	0,0996
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	17,6096
6 l/min, $O/C = 1$	CH_4	0,0009	21	0,0183
	CO_2	13,5618	1	13,5618
	N_2O	0,0002	310	0,0772
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	13,6574
8 l/min, $O/C = 1$	CH_4	0,0005	21	0,0103
	CO_2	7,3460	1	7,3460
	N_2O	0,0001	310	0,0418
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	7,3982
10 l/min, $O/C = 1$	CH_4	0,0009	21	0,0199
	CO_2	12,2989	1	12,2989
	N_2O	0,0002	310	0,0700
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	12,3888

Im Fall der Wasserstoffproduktion durch katalytische Dampfreformierung liegt das *GWP* z.B. von CO_2 bei 89,3 %. Dabei ist zu beachten, dass das Erdgas in die Atmosphäre verloren geht. Die Menge an CH_4 für dieses System ist wesentlich kleiner als die CO_2 -Emissionen auf einer Gewichtsbasis von 10,61 g CO_2 /kg H_2 gegenüber 60 g CH_4 / kg H_2 , weil das *GWP* von CH_4 21 mal größer ist als CO_2 und die Menge an CH_4 bezogen auf den Nettobetrag von *GWP* 10,6 % beträgt [394].

Abbildung 5-2 zeigt die Verteilung der CO_2 -Äquivalent-Emissionen für die verschiedenen Produktionsverfahren, wie Erdgasproduktion und -verteilung, Stromerzeugung, Anlagen- und Stilllegungs- und Rohrleitungsprüfung, Betriebsprozesse oder ausweichende Operationen ("avoided operations") und Wasserstoffanlagen. An erster Stelle kommt 74,8 % des gesamten *GWP*s aus den Wasserstoffanlagen. Dies folgt aus der Erdgasproduktion und -verteilung mit 25 % auf dem gesamten *GWP* und dieses Erdgas geht an die Atmosphäre verloren. Die Menge an Erdgas, die in die Atmosphäre verloren geht, hat einen erheblichen Einfluss auf das gesamten *GWP* [394].

Die Wirkung der ermittelten Treibgasemissionsmengen an CH_4 , CO_2 und N_2O aus den verschiedenen O/C -Verhältnissen auf den *GWP* sind in der Tabelle 5.6 dargestellt. Mit der Abnahme des O/C -Verhältnisses nimmt die Menge an CO_2 als wichtigstem Treibhausgas und der Nettobetrag des *GWP*s von 19 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] auf 7 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] ab. Ebenso das *GWP* für jeweils $O/C = 2$ und $O/C = 1$ bei einem Feedvolumenstrom von 8 l/min. Die Menge an CH_4 und N_2O sind wie folgt: jeweils von 0,0235 auf 0,0103 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] und 0,1102 auf 0,0418 [kg CO_2 -Äquivalent/mol (H_2+CO)] (siehe Tabelle 5.6). Die wichtigste und höchste Menge nach dem CO_2 ist die von N_2O .

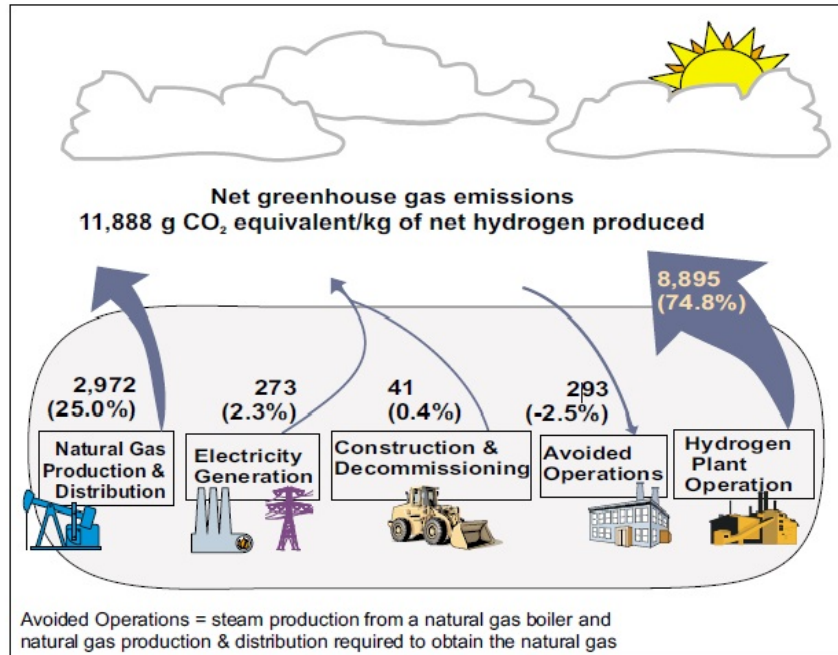


Abbildung 5-2: Lebensdauer von *GWP* (CO₂-Äquivalent) und die Verteilung von CO₂-Äquivalent-Emissionen für die verschiedenen Produktionsverfahren [394].

Tabelle 5.6: Vergleich des Treibhauspotentials (*GWP*) für die globale Erwärmung der Erde für die Betriebsbedingungen von $O/C = 1$ bis $O/C = 2$ und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6$ kV).

Betriebsparameter	Treibhausgas-emissionen	Emissionsmenge [kg/mol (H ₂ +CO)]	<i>GWP</i> bezogen auf CO ₂ (100 Jahre <i>IPCC</i> -Wert)	<i>GWP</i> [kg CO ₂ -Äquivalent/mol (H ₂ +CO)]
$O/C = 2$	CH ₄	0,0011	21	0,0235
	CO ₂	19,3510	1	19,3510
	N ₂ O	0,0004	310	0,1102
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	19,4847
$O/C = 1,8$	CH ₄	0,0009	21	0,0198
	CO ₂	16,6795	1	16,6795
	N ₂ O	0,0003	310	0,0950
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	16,7944
$O/C = 1,6$	CH ₄	0,0008	21	0,0175
	CO ₂	14,3462	1	14,3462
	N ₂ O	0,0003	310	0,0817
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	14,4453
$O/C = 1,4$	CH ₄	0,0008	21	0,0178
	CO ₂	13,6772	1	13,6772
	N ₂ O	0,0003	310	0,0779
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	13,7729
$O/C = 1,2$	CH ₄	0,0005	21	0,0114
	CO ₂	8,5360	1	8,5360
	N ₂ O	0,0002	310	0,0486
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	8,5960
$O/C = 1$	CH ₄	0,0005	21	0,0103
	CO ₂	7,3460	1	7,3460
	N ₂ O	0,0001	310	0,0418
	<i>GWP</i>	N/A	N/A	7,3982

GWP-Berechnungen für den Plasmabetrieb für die Methanreformierung mit dem niedrigsten Treibhauspotential (*GWP*) sind in der Tabelle 5.7 zusammengefasst. In der Abbildung 5-3 wird der *GWP*-Wert in Abhängigkeit von den entstandenen Emissionen an CO₂, CH₄ und N₂O gezeigt und die CO₂-Emissionen für den Wert des *GWP*s dargestellt.

Gezeigt sind die CO_2 -Äquivalent-Emissionen durch die Produktion von Rohstoffen (Methan/Erdgas und Luft), der Energieverbrauch (Strom und Energie) und die Menge an CO_2 -Äquivalent aus den Emissionen bei der Plasmareformierung. Die Ergebnisse basieren auf Bestandsdaten mit der Funktionseinheit kg CO_2 -Äquivalent/mol ($\text{H}_2 + \text{CO}$) wie in der europäischen Umwelt üblich, die auf die experimentellen Ergebnisse aus der Tabelle 5.7 bezogen sind. Die Selektivitäten von CO und H_2 sind entsprechend 67 % und 42 % für ein niedriges O/C -Verhältnis von 2 und jeweils 63 % und 64 % für ein $O/C = 1$ (siehe Tabelle 5.7). Die Energieeffizienz, die nach der Gleichung (4-34) berechnet wurde, nimmt mit der Änderung des O/C -Verhältnisses von 39 % auf 42 % zu.

Die Abbildung 5-3 zeigt noch, was die Hauptquellen von CO_2 -Äquivalent-Emissionen im miniaturisierten GlidArc® Reformer sind. Die höchste gemessene Leistung wurde bei $O/C = 1$ entsprechend von 180 W erfasst. Obwohl die Leistungsaufnahme die höchste war, ist das Treibhauspotential GWP für die Herstellung von einem mol $\text{H}_2 + \text{CO}$ durch Strom das niedrigste. In diesem Fall ist das H_2/CO -Verhältnis von 2,13 höher als bei einem niedrigen $O/C = 2$, wo das H_2/CO -Verhältnis nur 1,29 beträgt. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass das niedrige O/C -Verhältnis und die hohe Leistungsaufnahme zu einem niedrigen GWP führen kann, was damit eine bevorzugte Reaktionsführung für die Methanreformierung darstellt [396].

Tabelle 5.7: Für die GWP -Berechnungen zugrunde gelegte Plasmaergebnisse für verschiedene Betriebsbedingungen ($O/C = 1-2$) für die Methanreformierung und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6 \text{ kV}$).

	Feedvolumenstrom	O/C	Leistungsaufnahme	Umsatz	Selektivität	Selektivität	Energieeffizienz
Ansatz	[l/min]	Verhältnis	[W]	CH_4 [%]	CO [%]	H_2 [%]	η [%]
1	8	2	147	6,34	67	42,36	38,71
2	8	1,8	168	7,06	67,05	47,35	42,24
3	8	1,6	174	7,85	66,39	50,71	41,43
4	8	1,4	165	7,11	65,25	55,61	40,83
5	8	1,2	174	10,44	63,98	59,80	41,58
6	8	1	180	10,68	62,62	64,43	42,13

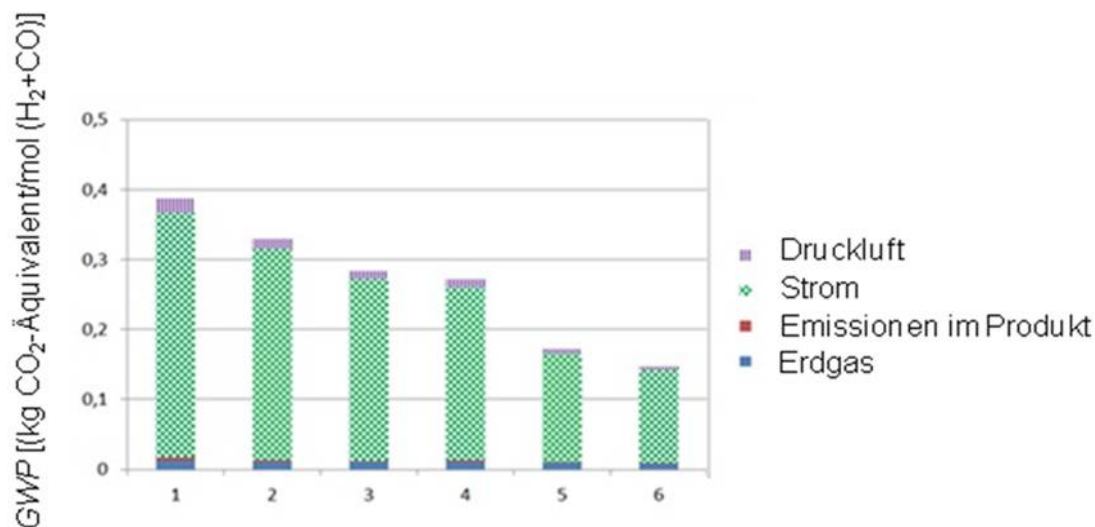


Abbildung 5-3: Treibhauspotential (GWP) für die Plasmareformierung von Methan im miniaturisierten GlidArc® Reformer für einen Feedvolumenstrom von 8 l/min und $O/C = 1-2$ ($U_g = 4,6 \text{ kV}$) [396].

Die Abbildung 5-3 zeigt, dass der Strom als Faktor in dem GWP für alle untersuchten Betriebsbedingungen dominiert. So werden als nächstes die Kapazität des Stromes und die Wirkungskategorien der Folgenabschätzung aus Umweltsicht untersucht. Bei dieser Studie sind die Größen ausgewählt, wie das Versauerungspotential (AP) (im europäischen Durchschnitt) und das globale Treibhauspotential als Ursache für die globale Erwärmung der Erde (GWP) bezogen auf den Klimawandel von 100 Jahren. Das Eutrophierungspotenzial (EP) (im europäischen Durchschnitt), das Potential für die NO_x photochemischen Oxidationsmittel ($POCP$) und das Ozonabbaupotential (ODP) sind auf der Basis des $CML2001$ -Verfahrens in Umberto 5.6 integriert [397]. Die Ergebnisse der Ökobilanzierung für diese Wirkungskategorien sind in Abbildung 5-4 dargestellt. Für die Interpretation ist der entscheidende Parameter der Strom, der nötig ist, um

das Start- und Gasentladungsplasma zu erzeugen. Er spielt bei der Bewertung des *GWP*s aus Umweltsicht die wichtigste Rolle. Das normalisierte Umgebungsprofil mit *AP*, *GWP*, *EP*, *POCP*, *ODP* und *HTP* ist in der Abbildung 5-4 gezeigt. Der relative Betrag von "Druckluft", "Erdgas" und die "Emissionen im Produkt" zeigt eine größere Auswirkung auf die Umwelt für die *AP* und *EP*-Profile als die Wirkungskategorien im Vergleich zum *GWP*-Potential und verursachen erhöhte Werte für die zwei Größen. Der Faktor "Emissionen im Produkt" dominiert für das *POCP*-Profil und liegt über 98 %. Im Gegensatz dazu ist das Erdgas der dominante Faktor für das *ODP*-Profil mit über 56 %, aber das Erdgas hat keine Auswirkung auf das *HTP*-Profil. Der Strom spielt auch eine wichtige Rolle für die *HTP*- und *GWP*-Profile. Für die sechs untersuchten Wirkungskategorien ist der Strom der dominante Faktor. Er hat eine deutliche Auswirkung für die Umwelt in den sechs Kategorien (*AP*, *GWP*, *EP*, *ODP* und *HTP*) mit der Ausnahme von *POCP*. Dort tritt der größte Effekt durch die "Emissionen im Produkt" auf (siehe Abbildung 5-4). Für die Abbildungen 5-3 und 5-4 basiert die betrachtete Stromquelle auf dem Strom-Mix in Europa.

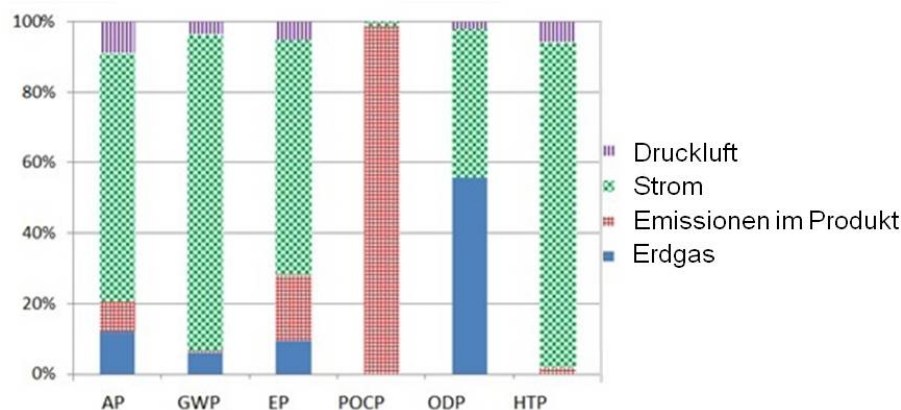


Abbildung 5-4: Ausgewählte Auswirkungen für die Plasmareformierung von Methan im miniaturisierten GlidArc® Reformer (Funktionseinheit mol/H₂+CO) und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min und *O/C* = 1, bei einer Leistungsaufnahme von 180 W (*U_g* = 4,6 kV) [396].

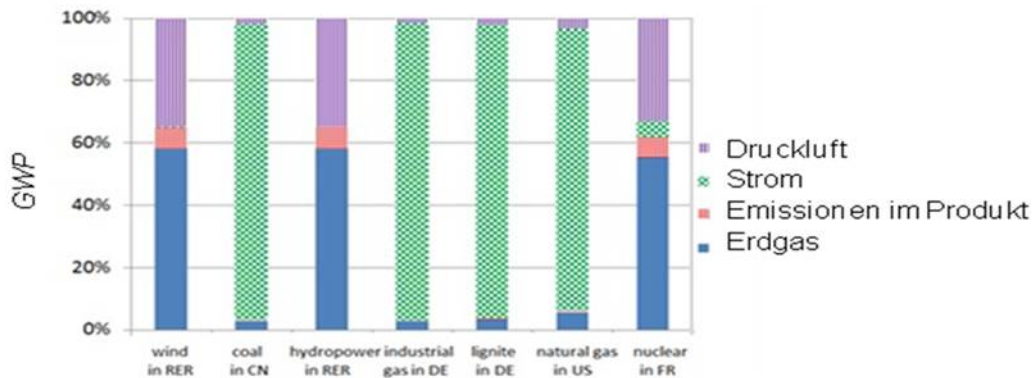
Angeichts der Dominanz von Strom für das Umweltprofil, sollte die Energieeffizienz verbessert werden. Sie wird durch die Stromversorgung des Plasmareaktors, die Energieintegration und andere Betriebsparameter für die Reaktion bestimmt. So können durch die Verbesserung der Energieeffizienz beispielsweise der Beitrag zum *GWP* und auch insgesamt der Umweltbeitrag minimiert werden. Da die Energiequellen für Elektrizität in den verschiedenen Ländern sehr unterschiedlich sind, liegt es nahe, dass die Zusammensetzung dieser Quellen für die Bewertung dieser Studie sehr wichtig ist. Sie fällt für Windstrom in Europa, Kohleelektrizitätswerke in China, Wasserkraftstrom in Europa, Industriegasstrom in Deutschland, Braunkohle Strom in Deutschland, Erdgasstrom in den USA, und Atomstrom in Frankreich unterschiedlich aus. Die absolute *GWP* Emission wurde auf der Basis der unterschiedlichen Energiequellen in verschiedenen Ländern bestimmt [396]. Dies ist in der Tabelle 5.8 gezeigt.

Tabelle 5.8: *GWP*-Werte für die Herstellung von ein+em Mol Synthesegas durch die Verwendung von unterschiedlichen Energiequellen aus verschiedenen Ländern (basierend auf den experimentellen Ergebnissen mit einem Feedvolumenstrom von 8 l/min und *O/C* = 1 für die Methanreformierung im miniaturisierten GlidArc® Reformer (*U_g* = 4,6 kV).

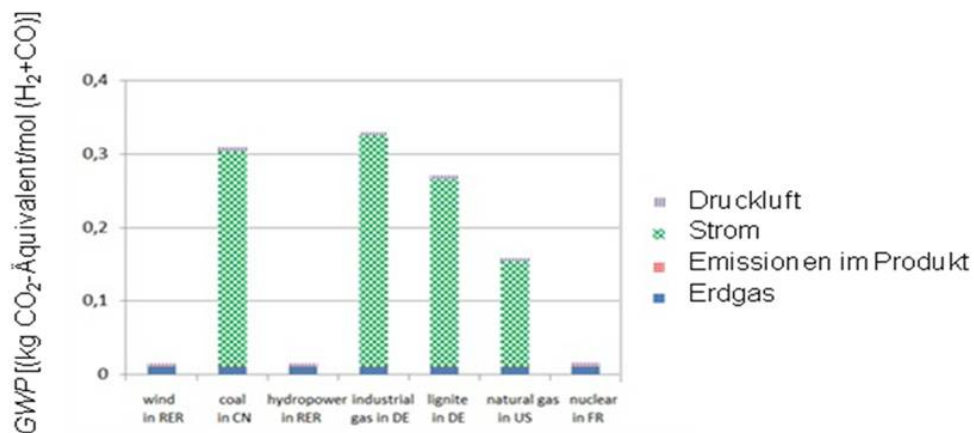
Stromquelle	Wind in Europa (RER)	Steinkohle in China (CN)	Wasserkraftwerk in Europa (RER)	Industriegas in Deutschland (DE)	Braunkohle in Deutschland (DE)	Erdgas in USA (US)	Kernenergie in Frankreich (FR)
<i>GWP</i>	0,37E-4	0,29	0,55E-5	0,31	0,26	0,14	0,8E-3
[kg CO ₂ -Äquivalent/mol (H ₂ +CO)]							

Abbildung 5-5 zeigt die normierten und absoluten Werte vom *GWP* bei Anwendung unterschiedlicher Stromquellen in verschiedenen Ländern. Das Profil von *GWP* für erneuerbaren Strom (Windstrom und Wasserkraft Strom) oder sauberen Strom (Kernenergie/Atomstrom) Quellen unterscheidet sich völlig von dem Profil mit Strom aus fossilen Brennstoffen (siehe Abbildung 5-5 a)). Der absolute Wert für das *GWP*-Profil ist

in der Abbildung 5-5 b) gezeigt. Die praktisch CO₂-emissionsfreien Quellen zeigen dementsprechend eine deutlich geringere Umweltbelastung [396].



a)



b)

Abbildung 5-5: GWP-Werte für die Produktion von einem Mol Synthesegas bei der Verwendung von Strom aus verschiedenen Quellen und Ländern: (a) Normierte- und (b) Absolutwerte von GWP [396].

Abbildung 5-6 zeigt den Vergleich von Plasmareformierung zur konventionellen Dampfreformierung. Für den Prozess der Plasmareformierung ist die Wahl der Stromquelle der wichtigste Faktor, der im Vergleich mit der konventionellen Dampfreformierung deutlich höher liegt. Die Umweltbelastung durch Erdgas ist vergleichbar mit der Plasmareformierung bei Anwendung ungünstiger Stromquellen. Wählt man den europäischen Strom-Mix, sind die CO₂-Emissionen als Äquivalent pro mol (H₂+CO) zehnmal höher als bei der herkömmlichen Dampfreformierung. Sie wird aber kleiner bei Nutzung erneuerbarer Energien (siehe Abbildung 5-6).

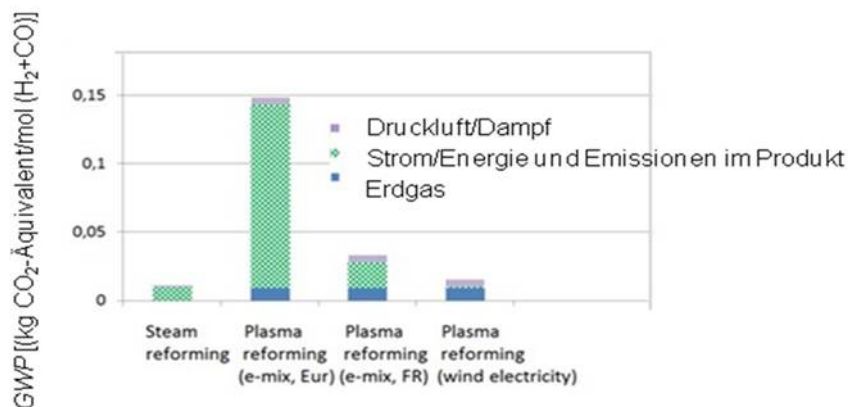


Abbildung 5-6: Vergleich zwischen der Plasmareformierung und der konventionellen Dampfreformierung [396].

6. Zusammenfassung

6.1. Plasmareaktor

In der vorliegenden Arbeit wurden zuerst relevante Parameter der Plasmabildung (Arc-Länge und Geschwindigkeit) im Plasmareaktor in Luft mittels Hochgeschwindigkeitskamera bei atmosphärischem Druck aufgenommen. Die Kamera hat eine Rate von 500 fps, was einer Zeit zwischen den einzelnen Bildern von $t = 2$ ms entspricht. So konnte der Verlauf des Plasmas in Abhängigkeit von dem Gasvolumenstrom bei den angelegten Spannungen des Geräts beobachtet werden. Zusätzlich wurde der Einfluss der Energiezufuhr zu den Elektroden im Plasmareaktor untersucht. Aufgrund dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, wie die Arc-Länge und Geschwindigkeit des erzeugten Plasmas von der Energiezufuhr zu den Elektroden und der angelegten Spannung abhängig sind.

Durch die Änderung des Luftspalts im Inneren des Streufeldtransformators kann der Kurzschluss-Strom und die Energiezufuhr zu den Elektroden eingestellt werden. Am Anfang des Lichtbogens ist die Geschwindigkeit höher als am Ende bei der Löschung. Anschließend beginnt ein neuer Zyklus: Zündung-Dehnung-Auslöschung, das Plasma durchläuft diesen Zyklus periodisch. Während der Versuchsdurchführung wurden folgende Parameter geändert:

- (i) Die angelegte Spannung des Geräts (U_g) von 2,8 bis maximaler Spannung von 5 kV
- (ii) Der Kurzschluss-Strom durch die Variation des Luftspalts im Inneren des Streufeldtransformators
- (iii) Der Gasvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min.

Es wurden jeweils bestimmt:

- (i) Die Leistung
- (ii) Lichtbogengeschwindigkeit und
- (iii) Lichtbogenlänge vor dem Verlöschen.

Damit wurden die folgenden Werte für kleineren Kurzschluss-Strom erreicht:

- (i) Arc-Länge etwa $x = 70$ mm und eine Geschwindigkeit ca. 9 m/s ($U_g = 2,8$ kV, 2 l/min)
- (ii) Arc-Länge von $x = 82$ mm und eine Geschwindigkeit von 10 m/s ($U_g = 5$ kV, 2 l/min)
- (iii) Arc-Länge von $x = 122$ mm und eine Geschwindigkeit von 15 m/s ($U_g = 2,8$ kV, 10 l/min)
- (iv) Arc-Länge von $x = 150$ mm und eine Geschwindigkeit von 19 m/s ($U_g = 5$ kV, 10 l/min).

Die Veränderung des Kurzschluss-Stroms hat einen starken Effekt auf die Ausbildung des Plasmas im Plasmareaktor und dementsprechend auch auf die Geschwindigkeit und die Lichtbogenlänge (Arc-Länge). Im Fall eines größeren Kurzschluss-Stroms wurden die folgenden Werte erhalten:

- (i) Arc-Länge etwa $x = 80$ mm und eine Geschwindigkeit 10 m/s ($U_g = 2,8$ kV, 2 l/min)
- (ii) Arc-Länge von $x = 90$ mm und eine Geschwindigkeit von 11 m/s ($U_g = 5$ kV, 2 l/min)
- (iii) Arc-Länge von $x = 128$ mm und eine Geschwindigkeit von 16 m/s ($U_g = 2,8$ kV, 10 l/min)
- (iv) Arc-Länge von $x = 144$ mm und eine Geschwindigkeit von 18 m/s ($U_g = 5$ kV, 10 l/min).

Die Energiezufuhr zur Bildung des Plasmas hängt von der Einstellung des Stroms im Inneren des Streufeldtransformators ab. Für einen kleinen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine niedrige angelegte Spannung von $U_g = 2,8$ kV beträgt sie 91 W, wobei bei einem Gasvolumenstrom von 10 l/min und einem kleineren Kurzschluss-Strom die gemessene Leistung bei 195 W lag. Durch eine Erhöhung der Spannung des Geräts von 2,8 kV auf maximal 5 kV erreicht man eine Leistung von 158 W bei einem Gasvolumenstrom von 2 l/min, und eine Leistung von 255 W für den höchsten Gasvolumenstrom von 10 l/min.

Durch eine weitere Variation des Luftspalts im Inneren des Streufeldtransformators erreicht man in dem Fall eines größeren Kurzschluss-Strom eine Leistung von 111 W (Gasvolumenstrom = 2 l/min und $U_g = 2,8$ kV) und eine Leistung von 186 W bei maximaler Spannung von $U_g = 5$ kV im Gerät (Gasvolumenstrom = 2 l/min). Für den Gasvolumenstrom von 10 l/min steigt die Leistung bis auf 286 W ($U_g = 5$ kV). Für die weiteren Untersuchungen der Plasmareformierung von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen wird der Luftspalt im Inneren des Streufeldtransformators bei einem größeren Kurzschluss-Strom beibehalten.

Es wurde somit ein für die weiteren Versuche hinreichendes Verständnis des Reaktorsbetriebs und seiner elektrischen Stellgrößen erreicht, das sicherstellt, dass unter guten Betriebsbedingungen prozessiert werden kann.

6.2. Plasmareformierung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den Einsatz von diversen Kohlenwasserstoffen (Methan, Propan, n-Undecan) zur Synthesegas-Herstellung nicht-katalytisch direkt mit Hilfe eines miniaturisierten GlidArc® Plasmareformers auf Basis der Lichtbogenentladung. Damit wurden folgende folgende Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit erreicht:

6.2.1. Methan

Der Methan-Umsatz und Strom steigen mit der angelegten Spannung von 2,8 kV bis 4,6 kV an. Dies deutet darauf hin, dass ein höherer Strom mehr freie Elektronen ergeben kann, um die Reaktion zur Kollision zwischen CH_4 und O_2 zu initiieren. Methan wurde zum Synthesegas mit einer hohen Selektivität umgewandelt. H_2 , H_2O und CO waren die Hauptprodukte bei einem Verhältnis von $\text{O}/\text{C} = 2$ und einem Feedvolumenstrom von 2 l/min. Wenn der Feedvolumenstrom von 2 l/min auf 10 l/min zunimmt, sinkt der Methan-Umsatz durch die kurze Verweilzeit im Reaktor. Die Produkte der partiellen Oxidation von Methan waren Synthesegas und Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 . Andere Gase wie beispielsweise CO_2 , H_2O , CH_2O , HNCO und NO_x (NO , N_2O und NO_2) wurden ebenfalls, meist in Spuren beobachtet. Ein höheres Verhältnis von $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2,4$ wurde für Methan bei einem Verhältnis von $\text{O}/\text{C} = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 6 l/min erreicht. Ein thermischer Wirkungsgrad, $\eta(\text{CH}_{4,\text{gemittelt}}) = 38,9 \%$ wurde für Methan erreicht und eine verbrauchte Energiedichte $\text{CED}(\text{CH}_{4,\text{gemittelt}}) = 1,07 \text{ kJ/L}$ im Fall von $\text{O}/\text{C} = 2-1$ bei einem Feedvolumenstrom von 10 l/min. Die maximale verbrauchte Energiedichte lag für Methan bei $\text{CED}(\text{CH}_{4,\text{gemittelt}}) = 3,8 \text{ kJ/L}$. Der spezifische Energiebedarf liegt im Bereich von 767 bis 6063 kJ/mol.

Insgesamt wurde damit erreicht, dass ein Plasma-Prozess etabliert und charakterisiert wurde, der einen niedrigen Energieverbrauch als die existierenden nicht-thermischen Verfahren und gute Energieeffizienz von 38,9 % aufweist.

6.2.2. Propan

Der Propan-Umsatz steigt im Vergleich zu Methan mit der Erhöhung der Feedvolumenströme von 2 l/min auf 10 l/min mit einem maximalen Propan-Umsatz von 12 % ($\text{O}/\text{C} = 1,6$ und Feedvolumenstrom = 6 l/min). Das Propan wird in Synthesegas umgesetzt. Im Vergleich zu Methan ist das Propan selektiver gegenüber C_2H_2 , C_2H_4 und es wurde auch die Bildung von CH_4 beobachtet. Es wurden 43 mögliche Reaktionswege für Propan interpretiert und die bevorzugte Reaktion ist die partielle Oxidation. Es wurde ein maximales Verhältnis $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1,5$ bei einem $\text{O}/\text{C} = 1$ und einem Feedvolumenstrom von 8 l/min erreicht. Für Propan war der thermische Wirkungsgrad ähnlich wie der von Methan, jeweils $\eta(\text{C}_3\text{H}_{8,\text{gemittelt}}) = 38,4 \%$. Die verbrauchte Energiedichte lag bei $\text{CED}(\text{C}_3\text{H}_{8,\text{gemittelt}}) = 0,5 \text{ kJ/L}$ im Fall von $\text{O}/\text{C} = 2-1$ und einem Feedvolumenstrom vom 10 l/min. Die maximale Energiedichte lag für Propan bei $\text{CED}(\text{C}_3\text{H}_{8,\text{gemittelt}}) = 1,3 \text{ kJ/L}$ für einen Feedvolumenstrom von 2 l/min.

In beiden untersuchten Fällen lag der benötigte Energiebedarf für die Umsetzung von Methan und Propan niedriger als für verschiedene bekannte nicht-thermischen Plasmareformer-Technologien, für die maximale Energiebedarf bei 6907 kJ/mol ist.

6.2.3. n-Undecan

Es konnte zudem gezeigt werden, dass der entwickelte Plasmareformer auch für die Umsetzung von n-Undecan als Modellsubstand für Diesel anwendbar ist. Im Gegensatz zu Methan und Propan konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden und es wurden nur Mengen an CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 und H_2 gemessen. Die Plasmareformierung von n-Undecan zeigte sich selektiver zu C_2H_6 mit einem Prozentsatz von 88,4 %. Damit wurde auch eine niedrige Energiedichte erreicht. Die verbrauchte Energiedichte nimmt für die untersuchten Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge ab: $\text{CED}(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) < \text{CED}(\text{C}_3\text{H}_8) < \text{CED}(\text{CH}_4)$ und der thermische Wirkungsgrad $\eta [\%]$ ist wie folgt: $\eta(\text{CH}_4) = 53,7 \% > \eta(\text{C}_3\text{H}_8) = 37,1 \% > \eta(\text{C}_{11}\text{H}_{24}) = 0,9 \%$.

Nach der vorher beschriebenen Reaktorentwicklung an den weithin untersuchten Synthesegasquellen Methan und Propan wurde mit dem weniger oft verwendeten n-Undecan eine Prozessentwicklung erreicht, die einen weithin verfügbaren Kraftstoff nutzt. Obwohl ein komplexeres Substrat verwendet wird, konnte eine höhere Selektivität bei vollständigem

Umsatz erreicht werden. Dies brückt somit zu einem möglichen Einsatz der Plasmareformierung, der allerdings noch weiterer Optimierung bedarf.

6.3. Katalysatorcharakterisierung

Im Rahmen der Katalysatorentwicklung wurden bei dieser Arbeit die angewendeten perovskitischen Katalysatoren nach der Pechini-Methode hergestellt und dementsprechend auch charakterisiert. Sie hatten die Form von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$), LaNiO_3 dotiert mit Ru und Rh, auch eine modifizierte La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh. Die XRD-Analyse zeigte die gewünschte Perovskit-Struktur für alle synthetisierten Katalysatoren nach der Kalzinierung bei 900 °C.

Die Rietvelt-Verfeinerung der Beugungsdaten zeigten die Variationen der Gitterparameter, was für eine erfolgreiche Dotierung mit Ru und Rh entspricht. Die Kristallstrukturanalyse für die modifizierten Proben von einer La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1wt. % Rh zeigte außer der Bildung der reinen perovskitischen Phasenstruktur in Form von LaFeO_3 , LaCoO_3 auch jeweils separate Phasen von Fe_2O_3 , Co_3O_4 und CeO_2 für beide Fälle.

Die spezifische Oberfläche nimmt mit der Erhöhung der Kalzinierungstemperatur im Bereich von 450 °C-900 °C ab. Dieser Prozess ist mit einer Zunahme der Partikelgrösse verbunden. Die Dotierung mit den Edelmetallen Ru/Rh in der perovskitischen Struktur zeigt einen Anstieg der spezifischen Oberfläche. Basierend auf der BET-Messung für die modifizierten Proben von einer La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit können beispielsweise durch die angegebenen Beladungen von 0,1 wt.% bis 1 wt. % Rh die Poren des Katalysators blockiert werden. Dadurch sinkt die spezifische Oberfläche in der Form vom La-Ce-Co-O.

Die gemachten REM-Aufnahmen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$), LaNiO_3 -dotiert mit Ru und Rh und den Proben von einer La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh. Die Morphologie und die Partikelgröße ändern sich, was gut mit der spezifischen Oberfläche und den berechneten Korngrößen übereinstimmt. Die Ergebnisse nach der EDX-Analyse entsprechen auch für alle gemessenen Proben der theoretischen chemischen Zusammensetzung der Proben.

Bei den in der vorliegenden Arbeit benutzten Katalysatoren wurden die temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/TPO)-Analyse entsprechend durchgeführt. Die Reduktion von LaNiO_3 erfolgt insgesamt in drei Schritten, die zur Bildung von $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ und die Bildung der Spinell-Phase von La_2NiO_4 unter H_2 -Reduktion im Temperaturbereich von 338 °C bis 607 °C, führt. Die jeweilige Position der Peaks ist abhängig von der Reduktionskinetik, die hauptsächlich von der Kristallgröße und den Sauerstoff-Fehlstellen in der perovskitischen Struktur beeinflusst wird. Die Dotierung mit Edelmetall von Rh in dem LaNiO_3 -Katalysator verschiebt den Reduktionspeak zu niedrigeren Temperaturen und die Bildung von Rh^0 begünstigt die Reduzierbarkeit von Nickel-Kationen durch H-Atome in Rh-Kristalliten aufgrund des "Spill-over"-Effekts.

6.4. Katalytische Eigenschaften

In der vorliegenden Arbeit sind unterschiedliche perovskitische Katalysatoren in der Form von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$), LaNiO_3 -dotiert mit Ru und Rh, auch modifizierten La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh für die autotherme Methanreformierung im Mikroreaktor untersucht worden. Die untersuchten Katalysatoren, hergestellt nach Pechini-Methode waren in Bezug auf die Reaktion aktiv. Damit wurden folgenden Ergebnisse erreicht, wie folgt:

Alle getesteten Katalysatoren der Formel LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$) ohne Edelmetall haben für die Betriebsbedingungen von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ und einen Feedvolumenstrom von 50 ml/min gezeigt, dass der Umsatz von Methan über frische Katalysatoren sehr niedrig ist und nach 1 h bis 4 h Reduktion der Methan-Umsatz leicht ansteigt. Das bedeutet, dass das beste Resultat über den LaNiO_3 -Katalysator nach 4 h Reduktion erzielt worden ist und der Methan-Umsatz entsprechend bei $X(\text{CH}_4) = 16 \%$ bei 900 °C als Reaktionstemperatur liegt. Die Aktivität nimmt in folgender Reihenfolge ab: $\text{LaNiO}_3 > \text{LaCrO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaFeO}_3$.

Die ermittelten katalytischen Eigenschaften bei den unterschiedlichen Feedvolumenströmen für den Fall $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ haben zwei wesentliche Unterschiede gezeigt: (i) eine hohe Selektivität zu CO_2 bei höherem Feedvolumenstrom und (ii) hohe Selektivitäten zu CO beim niedrigen Feedvolumenstrom von 25 ml/min. Die Produktzusammensetzung von CO, CO_2 , H_2 und H_2O korreliert in beiden Fällen mit dem

thermodynamischen Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bei den getesteten Reaktionstemperaturen im Bereich von 800 bis 900 °C.

Die beste Ausführung für die autotherme Methanreformierung wurde über den LaNiO_3 -Katalysator bei $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ bei einem relativ niedrigen Feedvolumenstrom von 25 ml/min erhalten. Der Methan-Umsatz beträgt bei gleichen Betriebsbedingungen und 900 °C als Reaktionstemperatur $X(\text{CH}_4) = 53 \%$.

Im Vergleich zum undotierten LaNiO_3 -Katalysator hat die Zugabe von 1 wt. % Ru einen positiven Effekt nicht nur auf die Reduzierbarkeit, sondern auch auf die Aktivität des Katalysators gezeigt. Der Methan-Umsatz steigt nach 4h-Reduktion von 16 % auf 38 %. Ohne Reduktion wurde ein Methan-Umsatz von 44 % für die Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) erreicht. Die Ergebnisse haben auch gezeigt, dass die Vorbehandlung des Katalysators mit und ohne H_2 -Reduktion keinen großen Einfluss auf den Methan-Umsatz hat. Das deutet darauf hin, dass das Weglassen dieses Reduktionsschrittes hilfreich für die praktische Anwendung wäre. Die Selektivität von CO steigt mit höheren Temperaturen rasch an, gleichzeitig sinkt die Selektivität von CO_2 im gleichen Bereich.

Die Selektivitäten von CO und CO_2 über den Katalysator LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt. % Rh sind höher als die des undotierten LaNiO_3 -Katalysators getestet bei $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ und einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min. Außerdem ist das untersuchte System sehr aktiv für die autotherme Methanreformierung.

Mit Erhöhung der Beladungsmenge von Edelmetall in der Struktur von getesteten LaNiO_3 -dotiert mit Ru und Rh (0,1–1 wt.%) steigt der Methan-Umsatz mit der steigenden Reaktionstemperatur im Bereich von 800 °C bis 900 °C. Der maximal ermittelte Methan-Umsatz beträgt $X(\text{CH}_4) = 52 \%$ auf LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt. % Ru bei 900 °C und etwa $X(\text{CH}_4) = 82 \%$ auf LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt. % Rh bei den untersuchten Betriebsbedingungen von $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min).

Der maximale Methan-Umsatz betrug 73 % mit 1 wt. % Ru dotiert in der Struktur von LaNiO_3 bei 900 °C ($S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ und einen Feedvolumenstrom von 25 ml/min). Durch eine Änderung der Betriebsbedingungen von $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ auf $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ wird der Methan-Umsatz weiter auf etwa 92 % mit 1 wt. % Rh auf LaNiO_3 erhöht.

Die Substitution von La durch Ce hat auch eine positive Wirkung über die modifizierten Katalysatoren von La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt. % Rh für die Methan-Aktivität und den Methan-Umsatz nach 4 h Reduktion gezeigt und war zweimal höher als bei den Proben von LaFeO_3 und LaCoO_3 ohne Edelmetall für die beiden Fälle von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min). Der vergleichsweise höchste Methan-Umsatz wurde über eine La-Ce-Co-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt. % Rh nach 4 h-Reduktion erreicht. Dieser beträgt bei einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min ($S/C = 1$ und $O/C = 0,15$) 47 %. Die Produktzusammensetzung von CO, CO_2 , H_2 und H_2O entspricht in diesem Fall dem thermodynamischen Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bei der Reaktionstemperatur 900 °C. Die Probe von La-Ce-Co-O ist für die autotherme Methanreformierung aktiver als die von La-Ce-Fe-O. Der Methan-Umsatz erreicht einen Wert von $X(\text{CH}_4) = 62 \%$ für den modifizierten Katalysator über La-Ce-Co-O-dotiert 0,5 wt. % Rh bei $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$. Ein ähnlicher Methan-Umsatz wurde auch von etwa $X(\text{CH}_4) = 57 \%$ bei $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ und für beide Fälle war das Feedvolumenstrom 25 ml/min.

Für die Überprüfung der Stabilität von LaNiO_3 -dotiert mit 0,1 wt.% Rh wurden zwei unterschiedliche Betriebsbedingungen bei einem $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ und $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ ausgewählt. Im Fall eines höheren S/C -Verhältnisses von 1 ist der Katalysator etwa 5 h stabil und der Methan-Umsatz über die gesamte Laufzeit ist $X(\text{CH}_4) = 92 \%$. Für $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ ist der Katalysator längere Zeit aktiv als bei $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$. Der durchschnittliche Wert über die gesamte Laufzeit von 16h ist $X(\text{CH}_4) = 37 \%$.

Die vorliegende Arbeit bestätigt, dass die getesteten perovskitischen Katalysatoren von LaXO_3 ($X = \text{Ni, Mn, Fe, Co, Cr}$), LaNiO_3 -dotiert mit Ru und Rh, auch die modifizierten La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt. % Rh alle für autotherme Methanreformierung im Mikroreaktor für die untersuchten Betriebsparameter von $S/C = 0,6; 1$ und $2,5$ und $O/C = 0,15$ und $0,8$ für die zwei verschiedenen Feedvolumenströme von 25 und 50 ml/min aktiv sind.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die Katalysatorentwicklung beigetragen hat, ein integrales Prozessschema bestehend aus zwei Reaktionsschritten zu entwickeln. Beide funktionieren für sich und müssen zukünftig kombiniert und integriert werden.

6.5. Anwendung der Ökobilanzierung

In der vorliegenden Arbeit wird sich auf eine Ökobilanz-Analyse für die Plasma-Verarbeitung von Methan konzentriert, weil Energieeffizienz- und Umweltbelastungen in zunehmenden Maß wichtig sind als Argument eine neue Technologie einzuführen.

Die Umweltbelastungen der Synthesegasherstellung mit dem miniaturisierten GlidArc® Plasmareformer wurden mittels *LCA*-Analyse quantifiziert. Die Gasfreisetzung und die Emissionen bei der Methanplasmareformierung in einem Zeitraum von 100 Jahren werden als Parameter dafür herangezogen.

Der Betrieb der miniaturisierten Plasmareformierung erzeugt selbst mit Ausnahme von CO_2 geringe Emissionen wie Methan und N_2O . Auf der Systembasis wird CO_2 mit dem niedrigsten Betrag von *GWP*-Wert 7 $[\text{kg CO}_2\text{-Äquivalent/mol (H}_2\text{+CO)}]$ nach der *LCA*-Analyse emittiert. Eine weitere Emission, die in die Atmosphäre freigegeben wird, die das *GWP* des Systems beeinflussen kann, ist die Menge an N_2O von 0,0418 $[\text{kg CO}_2\text{-Äquivalent/mol (H}_2\text{+CO)}]$ gefolgt von CH_4 von 0,0103 $[\text{kg CO}_2\text{-Äquivalent/mol (H}_2\text{+CO)}]$. Das niedrigste Treibhauspotential (*GWP*) wurde nach der *LCA*-Analyse für die Methanreformierung mit einem Feedvolumenstrom von 8 l/min und einem *O/C*-Verhältnis von 1 ermittelt. Im miniaturisierten Plasmareformer werden vor allem CO_2 -Äquivalent Emissionen in die Umwelt abgegeben. Das niedrigste Treibhauspotential von *GWP*-Wert 7 $[\text{kg CO}_2\text{-Äquivalent/mol (H}_2\text{+CO)}]$ wurde bei der höchsten Leistungsaufnahme von 180 W gefunden. Die Ergebnisse zeigen, dass ein niedriges *O/C*-Verhältnis und eine hohe Leistungsaufnahme zu einem niedrigen *GWP*-Wert führen können. Dies ist damit eine bevorzugte Reaktionsbedingung für die Methanreformierung im miniaturisierten GlidArc® Reformer.

Auf der Basis des *CML2001*-Verfahrens werden die Wirkungskategorien, wie das Versauerungspotential (*AP*) (im europäischen Durchschnitt), das globale Treibhauspotential als Ursache für die globale Erwärmung der Erde (*GWP*) bezogen auf den Klimawandel in 100 Jahren, Eutrophierungspotenzial (*EP*) (im europäischen Durchschnitt), NO_x photochemische Oxidationsmittel (*POCP*) und Ozonabbaupotential (*ODP*) in dem *LCA*-Programm Umberto 5.6 integriert. Nach deren Folgenabschätzung aus Umweltsicht zeigt sich, dass der elektrische Strom gegenüber den Auswirkungsfaktoren (Druckluft, Erdgas und Emissionen im Produkt) als Faktor in der *GWP* für alle untersuchten Betriebsbedingungen dominiert. Der Auswirkungsfaktor "Emissionen im Produkt" spielt eine wesentliche Rolle für die photochemischen Oxidationsmittel (*POCP*) und das Ozonabbaupotential (*ODP*) von über 98 %. Der andere Auswirkungsfaktor, das "Erdgas", dominiert im *ODP*-Profil mit über 56 %. Es hat aber keinen Effekt auf das Humantoxizitätspotential (*HTP*).

Eine Sensitivitätsanalyse zum elektrischen Strom auf der Basis eines Strom-Mixes aus verschiedenen Ländern und Energiequellen wurde bei der vorliegenden Arbeit erforscht und ausgewertet. Die Dominanz des Stroms für die *GWP* kann drastisch verringert werden, wenn als Stromquelle erneuerbare oder saubere Energien wie Wind-, Wasserkraft oder Kernenergie genommen werden. So wurde beispielsweise bei der Wahl eines Strom-Mix aus Frankreich als Basis der erneuerbaren oder sauberen Energien, eine geringere CO_2 -Äquivalent Emissionen durch Elektrizität erreicht werden. Das normierte Umweltprofil für die Synthesegas-Herstellung durch Plasmareformierung ist in den verschiedenen Ländern sehr unterschiedlich. Die Resultate aus der Ökobilanzierung lassen schliessen, dass die miniaturisierten GlidArc® Reformer als eine Anlage für die Plasmareformierung in der Nähe der erneuerbaren oder sauberen Kraftwerk eingesetzt werden sollten, um von dem niedrigen Emissionsprofil zu profitieren, so dass ähnliche *GWP*-Werte wie bei der konventionellen Dampfreformierung erreicht werden können. Diese Überlegung könnte eine Strategie für die Entwicklung von Plasmareformierung oder sogar allgemein für die Plasmaprozesse sein. Wenn die Selektivität und die Energieeffizienz weiter verbessert werden oder auf 50 % bzw. 80 % optimiert werden könnten, gibt es auch die Möglichkeit, Plasma-Anlagen in einem Land wie Frankreich, zu installieren, weil der Strom-Mix dort mehr aus sauberen oder erneuerbaren Energien besteht. Neben dem Umweltprofil, sollte auch der Strompreis eine Rolle für eine industrielle Anwendung von Plasmaprozessen spielen. Der Standort für ein Plasma-Verfahren sollte entsprechend der wirtschaftlichen Lage zu einer Harmonisierung von Nachhaltigkeit und Umweltprofil führen [396].

Die Umweltbilanzierung erlaubt es somit – in einem holistischen Bild jenseits einer einfachen reaktionstechnischen Charakterisierung – eine komplexe (Multi-Kriterien) Entscheidungsgrundlage für einen möglichen Einsatz der neuen Technologie zu geben. Die LCA-Analyse beschreibt, wie eine Plasmareformierung sich in eine industrielle Anlagenumgebung und ein ganzheitliches Energiekonzept einfügen muss.

7. Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Entwicklung des miniaturisierten GlidArc® Reformers erfolgreich für den universellen Einsatz unterschiedlicher Brennstoffe, wie Methan, Propan und n-Undecan zur Synthesegasproduktion angewendet werden könnte. Zur Demonstration der avisierten Prozessvariabilität wurden verschiedene Betriebsbedingungen untersucht, wie die Variation des Feedvolumenstromes, der Feedzusammensetzung und der Energiezufuhr zum Plasma bei der Plasmareformierung. Nach der Plasmabehandlung wurden außer der Bildung von Synthesegas noch die entstehenden leichten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Zur Evaluierung des beschriebenen Verfahrens durch die Anwendung des Lichtbogens müsste noch die Energieeffizienz des Plasmareformers optimiert werden. Die Optimierung sollte hierbei durch die Nutzung eines Wärmetauschers oder einer Kombination mit Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) weiter erfolgen. Daher sollte eine mögliche Erhöhung durch Vermeidung eventueller Wärmeverluste erreicht werden.

Schließlich soll ein gekoppeltes Verfahren zur Plasmareformierung mit nachgeschalteter Reformierung zur Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellen realisiert werden, um das gesamte Funktionsprinzip der gekoppelten homogenen und heterogen katalysierten Reformierung zusammen mit dem optimierten perovskitischen Katalysator zu demonstrieren. So sollte der optimierte Katalysator hinsichtlich seines Verhaltens bei der Reformierung eines Surrogates des Plasmareformerprodukts mit Zugabe an zusätzlicher Luft oder Wasserdampf, wenn notwendig untersucht werden und schließlich auch die Kombination zwischen dem Plasmareformer und dem optimierten perovskitischen Katalysator. Eine schematische Darstellung der weiteren technischen Schritte und Ziele ist in der Abbildung 6-1.

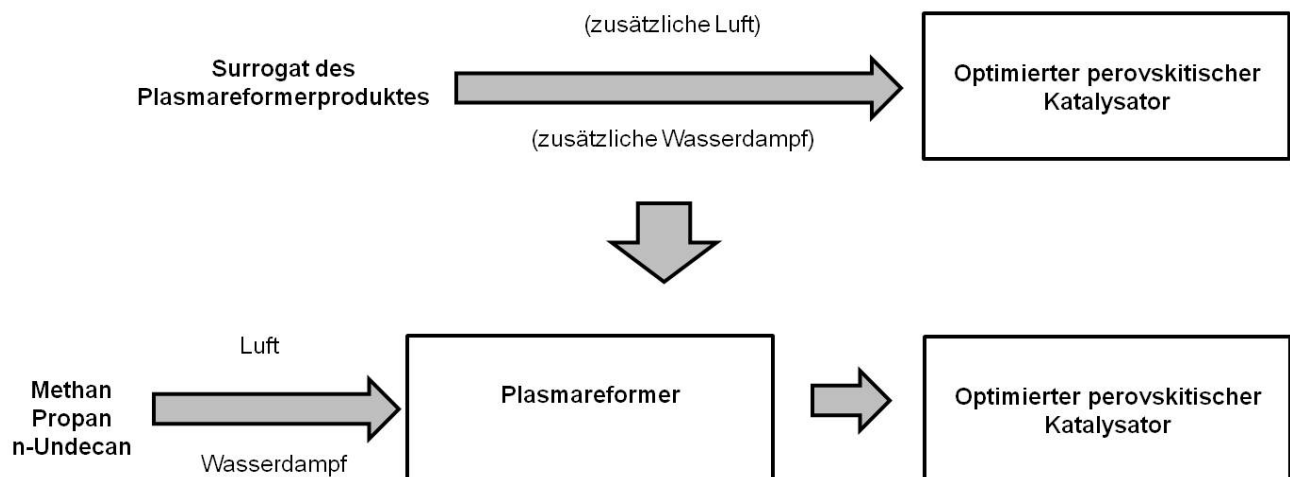


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der weiteren technischen Ziele.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Y.N. Chun, H.O. Song, *Env. Eng. & Sci.* 2006, 23, 1017-1023.
- [2] J.M. Cormier, I. Rusu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, 2798-2803.
- [3] K. Fouhy, G. Ondrey, *Chem. Eng.* 1996, 103, 46-47.
- [4] D.R. Cohn, A. Rabinovich, C.H. Titus, L. Bromberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 1997, 22, 715-723.
- [5] A.A. Evers, *Actual worldwide hydrogen production, Poster presentation*, Hannover FAIR Presentation, 2008.
- [6] Hydrogen Association, <http://www.hydrogenassociation.org/general/faqs.asp> Accessed 21/07/2010.
- [7] A.E. Lutz, W.R.W. Brandshaw, L. Bromberg, A. Rabinovich, *Int. J. Hydrogen Energy* 2004, 29, 809-816.
- [8] P. Beckhaus, A. Heinzl, J. Mathiak, J. Roes, *J. Power Sources* 2004, 127, 294-299.
- [9] F. Solymosi, P. Tolmascov, K. Kedves, *J. Catal.* 2003, 216, 377-385.
- [10] S. Freni, G. Calagero, S. Gavallaro, *J. Power Sources* 2000, 86, 90-97.
- [11] D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Fuel Process Technol.* 2001, 71, 139-148.
- [12] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 1996, 144, 7-57.
- [13] G. Kaske, L. Kerke, R. Müller, *Hydrogen Energy Prog. VI*, 1986, 1.
- [14] T. Paulmier, L. Fulcheri, *Chem. Eng. J.* 2005, 106, 59-71.
- [15] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, N. Samokhin, K. Hadidi, J. Palaia, N. Margarit-Bel, *PSFC/JA-06-03*, 2006, 1-173.
- [16] K. Iskenderova, P. Porshnev, A. Gutsol, A. Saveliev, A. Fridman, L. Kennedy, *Proc. of 15th International symposium on plasma chemistry*, Orleans, 2001.
- [17] C. S. Kalra, A. Gutsol, A. Fridman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005, 33, 32-41.
- [18] E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier, *Chem. Eng. J.* 2006, 113, 13-18.
- [19] T. Kappes, W. Schiene, T. Hammer, *Proc. of 8th International symposium of high pressure low temperature plasma chemistry*, Pyhajarve, Estonia, 2002.
- [20] K. Tsukijihara, K. Okazaki, K. Nozaki, *Proc. of 17th International symposium on plasma chemistry*, Toronto, 2005.
- [21] K. Bouamra, N.B. Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel, *Proc. of 16th International symposium on plasma chemistry*, Taormina, 2003.
- [22] M.G. Sobacchi, A.V. Saveliev, A. Fridman, L.A. Kennedy, S. Ahmed, T. Krause, *Int. J. Hydrogen Energy* 2002, 27, 635-642.
- [23] H. Sekiguchi, Y. Mori, *Thin Solid Films* 2003, 435, 44-48.
- [24] V.D. Rusanov, A.I. Babaritski, E.N. Geramisso, M.A. Deminski, S.A. Demkin, V.K. Zhivotov, *Dokl. Phys.* 2003, 48, 119-122.
- [25] I. Babaritski, I.R. Baranov, M.B. Bibikov, S.A. Demkin, V.K. Zhivotov, G.M. Konovalov, *High Energy Chem.* 2004, 38, 407-411.
- [26] Y. Sekine, S. Asai, K. Urasaki, S. Kado, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Proc. of 16th International symposium on plasma chemistry*, Taormina, 2003.
- [27] R. Muller, *Hydrogen Energy Prog. VI*, 1982, 3, 885.
- [28] F. Ouni, A. Khacef, J.M. Cormier, *Chem. Eng. Technol.* 2006, 29, 604-609.
- [29] G. Kolb, *Fuel Processing for Fuel Cells*, 1 ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [30] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, *Appl. Catal. B: Envir.* 2005, 56, 95-110.
- [31] K.A. Williams, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen.* 2006, 299, 30-45.
- [32] F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources*, 1998, 74, 17-23.
- [33] H. Pennemann, V. Hessel, G. Kolb, H. Löwe, R. Zapf, *Chem. Eng. J.* 2008, 135, 66-73.
- [34] S. Ahmed, M. Krumpelt, *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26, 291-301.
- [35] http://students.chem.tue.nl/ifp23/final_report/report2.pdf
- [36] O. Mutaf-Yardimci, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L.A. Kennedy, *Int. J. Hydrogen Energy* 1998, 23, 1109-1111.
- [37] http://www.utwente.nl/tnw/mcs/student_projects/
- [38] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003, 23, 1-46.
- [39] H. Kim, *Plasma Processes Polym.* 2004, 1, 91-110.
- [40] http://mcs.tnw.utwente.nl/student_projects/
- [41] P. Sichler, S. Büttgenbach, L. Baars-Hibbe, C. Schrader, K.-H. Gericke, *Chem. Eng. J.* 2004, 101,

- 465-468.
- [42] H. Sekiguchi, M. Ando, H. Kojima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, **38**, 1722-1727.
 - [43] R. M. Sankaran, K. P. Giapis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, **36**, 2914-2921.
 - [44] R.M. Sankaran, K.P. Giapis, R.C. Flagan, D. Holunga, *US Patent 7297619*, 2007.
 - [45] C. Trionfetti, A. Agiral, J. G. E. Gardeniers, L. Lefferts, K. Seshan, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4267-4274.
 - [46] A. Agiral, C. Trionfetti, L. Lefferts, K. Seshan, J.G.E. Gardeniers, *Chem. Eng. Technol.* 2008, **31**, 1116-1123.
 - [47] L. Baars-Hibbe, P. Sichler, C. Schrader, C. Geßner, K.H. Gericke, S. Büttenbach, *Surf. Coat. Technology* 2003, **174**, 519-523.
 - [48] L. Baars-Hibbe, C. Schrader, P. Sichler, K.H. Gericke, S. Büttenbach, *Contrib. Papers International Conference on Phenomena in Ionized Gas (XXVI ICPIG)*, Greiswald, 2003.
 - [49] U. Kogelschatz, *Plasma Phys. Controlled Fusion* 2004, **46**, B63-B75.
 - [50] M. Okumoto, H.H Kim, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 2001, **37**, 1618-1624.
 - [51] R. Li, Y. Yamaguchi, S. Yin, Q. Tang, T. Sato, *Solid State Ionics* 2004, **172**, 235-238.
 - [52] X. Xu, *Thin Solid Film* 2001, **390**, 237-242.
 - [53] J. Pons, E. Moreau, G. Touchard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, **38**, 3635-3642.
 - [54] P.C. Cosby, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 9560-9569.
 - [55] T. Nozaki, A. Hattori, K. Okazaki, *Catal. Today* 2004, **98**, 607-616.
 - [56] X. Zhang, A. Zhu, X. Li, W. Gong, *Catal. Today* 2004, **89**, 97-102.
 - [57] L. Leveles, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, *J. Catal.* 2003, **218**, 296-306.
 - [58] C. Trionfetti, A. Agiral, J.G.E. Han Gardeniers, L. Lefferts, K. Sechan, *Chem. Phys. Chem.* 2008, **9**, 533-537.
 - [59] T. Nozaki, N. Muto, S. Kadio, K. Okazaki, *Catal. Today* 2004, **89**, 67-74.
 - [60] A. Agiral et al, *Proc. of the 18th Int. Conf. on Plasma Chemistry* (Eds: K. Tachibana, O. Takai, K. Ono, T. Shirafuji), *International Plasma Chemistry Society*, Kyoto 2007, 28P-137.
 - [61] R. J. Kee et al, *CHEMKIN Release 4.0*, Reaction Design, San Diego, CA 2004.
 - [62] G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005, **14**, 722-733.
 - [63] A. Agiral, A.W. Groenland, J.K. Chinthaginjala, K. Seshan, L. Lefferts, J.G.E. Han Gardeniers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, **41**, 194009-194014.
 - [64] P.J. Lindner, R.S. Besser, *Chem. Eng. Technol.* 2012, **35**, 1249-1256.
 - [65] R. Foest, M. Schmidt, K.H. Becker, *Int. J. Mass Spectrom.* 2006, **248**, 87-102.
 - [66] W.C. Shin, R.S. Besser, *J. Micromech. Microeng.* 2006, **16**, 731-741.
 - [67] S.J. Park, J. Chen, C. Liu, J.G. Eden, *Appl. Phys. Lett.* 2001, **78**, 419-421.
 - [68] J.G. Eden, S.J. Park, *Plasma Phys. Controlled Fusion*, 2005, **47**, B83-B92.
 - [69] S.J. Park, J.G. Eden, K.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 2004, **84**, 4481-4483.
 - [70] Q. Zou, Y.G. Li, M-Z. Wang, Y.C. Zhao, L.H. Zou, *Plasma Devices Oper.* 2009, **17**, 181-190.
 - [71] J.G. Eden, S. Park, *US 2007/0170866 A1*, 2006.
 - [72] T. Nozaki, A. Agiral, S. Yuzawa, J.G.E. Han Gardeniers, K. Okazaki, *Chem. Eng. J.* 2011, **166**, 288-293.
 - [73] W. Tsang, R.F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1986, **15**, 1087-1253.
 - [74] J. Wei, E. Igrlesia, *J. Catal.* 2004, **224**, 370-383.
 - [75] D.K. Davies, L.E. Kline, W.E. Bies, *J. Appl. Phys.* 1989, **65**, 3311-3323.
 - [76] T. Nozaki, N. Muto, S. Kado, K. Okazaki, *Catal. Today* 2004, **89**, 57-65.
 - [77] B. Wliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1987, **20**, 1421-1437.
 - [78] <http://www.me.berkey.edu/gri-mech/>.
 - [79] R.M. Sankaran, D. Holunga, R.C. Flagan, K.P. Giapis, *Nano Lett.* 2005, **5**, 537-541.
 - [80] W.H. Chiang, R.M. Sankaran, *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 121503/1-3.
 - [81] W.H. Chiang, R.M. Sankaran, *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 17920-17925.
 - [82] A. Agiral, H.J.G.E. Gardeniers, *Adv. Chem. Eng.* 2010, **38**, 37-102.
 - [83] T. Nozaki, K. Sasaki, T. Ogino, D. Asahi, K. Okazaki, *Nanotechnology* 2007, **18**, 235603/1-6.
 - [84] T. Nozaki, K. Sasaki, T. Ogino, D. Asahi, K. Okazaki, *J. Therm. Sci. Technol.* 2007, **2**, 192-199.
 - [85] A.C. Bose, Y. Shimizu, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Terashima, N. Koshizaki, *Nanotechnology* 2006, **17**, 5976-5982.
 - [86] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima, N. Koshizaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, **36**,

- 2940-2945.
- [87] Y. Shimizu, T. Sasaki, C. Liang, A.C. Bose, T. Ito, K. Terashima, N. Koshizaki, *Chem. Vap. Dep.* 2005, 11, 244-249.
 - [88] A. Agiral, L. Lefferts, H.J.G.E. Gardeniers, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009, 37, 985-992.
 - [89] K.P. De Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2000, 42, 481-510.
 - [90] T. Seto, S.B. Kwon, M. Hirasawa, A. Yabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, 44, 5206-5210.
 - [91] B. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. Hoffmann, J. Chang, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 882-905.
 - [92] D.R. Grymonpre, W.C. Finney, R.J. Clark, B.R. Locke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1975-1989.
 - [93] L.C. Lei, Y. Zhang, X.W. Zhang, Y.X. Du, Q.Z. Dai, S. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 5469-5477.
 - [94] K. Yan, R. Li, T. Zhu, H. Zhang, X. Hu, X. Jiang, H. Liang, R. Qiu, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* 2006, 116, 139-147.
 - [95] K. Baba, T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, 45, 8286-8289.
 - [96] K. Baba, T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama, H. Yoshiki, *Thin Solid Films* 2007, 515, 4308-4311.
 - [97] A. Yamatake, J. Fletcher, K. Yasuoka, S. Ishii, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006, 34, 375-381.
 - [98] L. Bromberg, D. R. Cohn, Rabinovich, *Int. J. Hydrogen Energy* 1997, 22, 83-94.
 - [99] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, A. Samokhin, R. Ramprasad, S. Tamhankar, *Int. J. Hydrogen Energy* 2000, 25, 1157-1161.
 - [100] H. Lesueur, A. Czernichowski, *Int. J. Hydrogen Energy* 1994, 19, 139-144.
 - [101] T. Sreethawong, P. Thakonpatthanakun, S. Chavadej, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32, 1067-1079.
 - [102] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, *PSFC/RR-01-1*, 2001, 1-5.
 - [103] C.J. Liu, G.H. Xu, T. Wang, *Fuel Process* 1999, 58, 119-134.
 - [104] G. Petitpas, J.D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metmejer, L. Fulcheri, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32, 2848-2867.
 - [105] H. Lesuer, A. Czernichowski, J. Chapelle, *French Patent 2639172*, 1988.
 - [106] A. Czernichowski, P. Czernichowski, *Proc. of 10th Canadian Hydrogen Conference*, Quebec, Canada, 2000.
 - [107] H. Lesuer, A. Czernichowski, J. Chapelle, *Coll. De Phys., J. de Phys. (Suppl.)*, Fasc. 18, C5-1990, 1990, 57.
 - [108] A. Czernichowski, P. Jörgensen, H. Lesuer, J. Chapelle, K. Meguernes, *Col. De Phys., J. de Phys. (Suppl.)*, Fasc. 18, C5-1990, 1990, 65.
 - [109] A. Czernichowski, H. Lesuer, *Proc. of 1st Annual INEL Conf. Idaho Falls*, ID Session II, 1991.
 - [110] A. Czernichowski, H. Lesuer, *Proc. of 10th International Symposium on Plasma Chemistry*, Bochum, 1991.
 - [111] A. Czernichowski, H. Lesuer, G. Fillon, *Workshop on Plasma Destruction of Wastes*, Odeillo-Font Romeu, 1990.
 - [112] A. Czernichowski, T. Czech, H. Lesuer, J. Chapelle, *Proc. of 10th International Symposium on Plasma Chemistry*, Bochum, 1991.
 - [113] A. Czernichowski, T. Czech, *Proc. of 3rd International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone III)*, Strasbourg, 1991.
 - [114] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, *Int. J. Hydrogen Energy* 1999, 24, 1131-1137.
 - [115] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J.E. Surna, J. Virden, *Int. J. Hydrogen Energy* 1999, 24, 341-350.
 - [116] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood, *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26, 1115-1121.
 - [117] L. Bromberg, A. Rabinovich, *PSFC/JA-01-18*, 2001, 1-16.
 - [118] L. Bromberg, D.R. Cohn, K. Hadidi, J.B. Heywood, *PSFC/JA-05-22*, 2005, 1-8.
 - [119] L. Bromberg, S. Crane, A. Rabinovich, Y. King, D.R. Cohn, J. Heywood, N. Alexeev, A. Samokhin, *PSFC/JA-03-27*, 2003, 1-8.
 - [120] L. Bromberg, K. Hadidi, D.R. Cohn, *PSFC/JA-05-15*, 2005, 1-25.
 - [121] L. Bromberg, D.R. Cohn, K. Hadidi, *PSFC/JA-05-03*, 2005, 1-12.
 - [122] A. Czernichowski, *Oil & Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, 2001, 56, 181-198.
 - [123] A. Czernichowski, J. Czernichowski, P. Czernichowski, K. Wesolowska, *Proc. Of the International Symposium and workshop on fuel cells and hydrogen for aerospace and maritime applications*, Hamburg, 2004.
 - [124] A. Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J.M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesuer, J. Stevefelt, *J.*

- Phys. III France* 1994, 4, 1449-1465.
- [125] A. Czernichowski, M. Czernichowski, K. Weselowska, *Glidarc-assisted production of synthesis gas from rapeseed oil, Prof. of 1st European hydrogen energy conference*, Grenoble, France, 2003.
- [126] M. Czernichowski, P. Czernichowski, A. Czernichowski, *Prof. of 16th International symposium on plasma chemistry*, Taormina, 2003.
- [127] A. Czernichowski, M. Czernichowski, K. Weselowska, *Glidarc-assisted reforming of propane into synthesis gas, Prof. of 1st European hydrogen energy conference*, Grenoble, France, 2003.
- [128] M. Czernichowski, P. Czernichowski, A. Czernichowski, *Deutschland Fuel Cell Conference on "Materials, Engineering, Systems, Applications"*, Forbach, France, 2002.
- [129] A. Czernichowski, M. Czernichowski, K. Weselowska, *Glidarc-assisted production of synthesis gas from natural gas, Prof. of 1st European hydrogen energy conference*, Grenoble, France, 2003.
- [130] A. Czernichowski, M. Czernichowski, K. Weselowska, *Proc. of Hypothesis V*, Porto Conte, Italy, 2003.
- [131] A. Czernichowski, M. Czernichowski, P. Czernichowski, *Proc. of 17th International symposium on plasma chemistry*, Toronto, Canada, 2005.
- [132] A. Czernichowski, M. Czernichowski, *Proc. of 17th International symposium on plasma chemistry*, Toronto, Canada, 2005.
- [133] A. Czernichowski, M. Chierznichowski, *French Patent 2 842 389*, 2002.
- [134] J. Janca, S. Kuzmin, A. Maximov, J. Titova, A. Czernichowski, *Plas. Chem. & Plas. Process.* 1999, 19, 53-67.
- [135] A. Czernichowski, J. Sünner, *French Patent 2 763 778*, 1997.
- [136] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, J. Chapelle, *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 2245-2250.
- [137] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, J. Chapelle, *J. High Temp. Mater. Process.* 1997, 2, 239-248.
- [138] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, V. Dalaine, J. Chapelle, *Prog. Plasma Process Mater.* 1997, 343-351.
- [139] V. Dalaine, J.M. Cormier, P. Lefauchaux, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 2435-2441.
- [140] I. Rusu, J.M. Cormier, *Chem. Eng. J.* 2003, 91, 23-31.
- [141] I. Rusu, J.M. Cormier, *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, 28, 1039-1043.
- [142] E. Hnatiuc, V. Dalaine, J.M. Cormier, S. Pellerin, *Proc. of 6th International Conference on Optimisation of Electrical and Electronic Equipments OPTIM*, Brasov, Romania, 1998.
- [143] S. Pellerin, J.M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999, 32, 891-897.
- [144] S. Pellerin, F. Richard, J. Chapelle, J.M. Cormier, K. Musiol, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, 33, 2407-2419.
- [145] A. Kaminska, J.M. Cormier, S. Pellerin, O. Martinie, *J. High Temp. Mater. Process.* 2001, 5.
- [146] N. Rueangjitt, C. Akarawitoo, T. Sreethawong, S. Chavadej, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2007, 27, 559-576.
- [147] N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, H. Sekiguchi, *Chem. Eng. J.* 2009, 155, 874-880.
- [148] J.A. Pena, J. Herguido, C. Guimon, A. Monzon, *J. Catal.* 1996, 159, 313-322.
- [149] J.W. Medlin, M.D. Allendorf, *J. Phys. Chem B* 2003, 107, 217-223.
- [150] L. Yu, Y. Qin, Z. Cui, *Mater. Lett.* 2005, 59, 459-462.
- [151] M.H. Rafiq, J.E. Hustad, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5428-5439.
- [152] Y.N. Chun, Y.C. Yang, K. Yoshikawa, *Catal. Today* 2009, 148, 283-289.
- [153] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1981-2017.
- [154] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. Catal.* 1989, 36, 237-328.
- [155] S. Zühlke, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999.
- [156] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Vidensk. – Akad. Kl. I: Mater.-Naturvidensk*, 1926, 8.
- [157] P.R.N. Silva, A.B. Soares, *Ecl. Quim., Sao Paulo*, 2009, 34, 31-38.
- [158] H.D. Megaw, *Trans. Faraday Soc.* 1946, 42, A224-A231.
- [159] H. Falcon, A.E. Goeta, G. Punte, R.E. Carbonio, *J. Solid. State Chem.* 1997, 133, 379-385.
- [160] H.L. Yakel, *Acta Cryst.* 1955, 8, 394-398.
- [161] E.J. Baran, *Catal. Today* 1990, 8, 133-151.
- [162] R.J.H. Voorhoeve, *Adv. Mat. Catal. Acad. Press*, New York, 1977.
- [163] B.C. Tofield, W.R. Scott, *J. Solid State Chem.* 1974, 10, 183-194.
- [164] C.P. Khattak, F.F.Y. Wang, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Amsterdam, 1979, 3, 525-607.

- [165] P. Dinka, A.S. Mukasyan, *J. Power Sources*, 2007, **167**, 472-481.
- [166] D.J. Liu, M. Krumpelt, *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* 2005, **2**, 301-307.
- [167] A. Qi, S. Wang, G. Fu, C. Ni, D. Wu, *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, **281**, 233-246.
- [168] H. Dong, Z. Shao, C. Xiong, J. Tong, S. Sheng, W. Yang, *Catal. Today* 2001, **67**, 3-13.
- [169] M.R. Balasubramanian, R. Natesan, P. Rajendran, *J. Sci. Ind. Res.* 1984, **43**, 500-506.
- [170] G.J. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, 1497-1498.
- [171] T. Kawai, K. Kunimori, T. Kondow, T. Onishi, K.Z. Tamaru, *Zeit. Phys. Chem. NF Bd. 86*, 1973, **86**, 268-273.
- [172] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1976, **272**, 3-21.
- [173] K.S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G.K. Chuah, J.Y. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 1994, **107**, 201-227.
- [174] B.G. Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. Slagtern, I. Dahl, *Appl. Catal. A: Gen.* 1996, **147**, 189-205.
- [175] K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **170**, 245-254.
- [176] J. Shu, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B: Envir.* 1998, **16**, L303-L308.
- [177] L. Wachowski, *Z. phys. Chem.* 1988, **269**, 743-752.
- [178] J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980, **15**, 185-191.
- [179] W.F. Libby, *Science* 1975, **171**, 499-500.
- [180] L.A. Pedersen, W.F. Libby, *Science* 1972, **176**, 1355-1356.
- [181] H. Arai, T. Yamada, K. Egushi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* 1986, **26**, 265-276.
- [182] K.S. Song, H.X. Cui, S.D. Kim, S.K. Kang, *Catal. Today* 1997, **47**, 155-160.
- [183] G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, *Appl. Catal. B: Envir.* 1999, **20**, 277-288.
- [184] P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.* 1995, **131**, 309-322.
- [185] G. Kremic, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1985, **81**, 939-949.
- [186] N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, *Chem. Lett.* 1981, **12**, 1767-1770.
- [187] K.S. De, M.R. Balasubramanian, *J. Catal.* 1983, **81**, 482-484.
- [188] K.L. Madhok, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986, **30**, 185-192.
- [189] D.D. Agarwall, H.S. Goswami, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994, **53**, 441-449.
- [190] T. Seiyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, **24**, 19-27.
- [191] T. Arakawa, N. Ohara, H. Kurachi, J. Shiokawa, *J. Colloid Interface Sci.* 1985, **108**, 407-410.
- [192] T. Shimizu, *Appl. Catal.* 1986, **28**, 81-88.
- [193] T.R. Ling, Z.B. Chen, M.D. Lee, *Catal. Today* 1995, **26**, 79-86.
- [194] H.R. Aghabozorg, B.H. Sakakini, A.J. Roberts, J.C. Vickerman, W.R. Fravell, *Catal. Lett.* 1996, **39**, 97-104.
- [195] R. Sumathi, K. Johnson, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, **172**, 15-22.
- [196] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J.J. Carberry, *Catal. Lett.* 1995, **35**, 373-382.
- [197] A.O.M. Olivan, M.A. Pena, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *J. Mol. Catal.* 1988, **45**, 355-363.
- [198] V.C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Ladavos, T.V. Bakas, P. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.* 1999, **177**, 53-68.
- [199] L. Simonot, F. Garin, G. Maire, *Appl. Catal. B: Envir.* 1997, **11**, 181-191.
- [200] M. Ocal, R. Oukaci, G. Marcelin, S.K. Agarwal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, **33**, 2930-2934.
- [201] J. Barton, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1990, **55**, 1935-1942.
- [202] N. Mizuno, M. Tanaka, M. Misono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, **88**, 91-95.
- [203] A. Lindstedt, D. Strömberg, M. Abul Milh, *Appl. Catal. A: Gen.* 1994, **116**, 109-126.
- [204] S.T. Shen, H.S. Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, **37**, 2654-2661.
- [205] M. Skoglundh, L. Löwendahl, K. Jansson, L. Dahl, N. Nygren, *Appl. Catal. B: Envir.* 1994, **3**, 259-274.
- [206] Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, M. Nygren, *J. Mater. Chem.* 1996, **6**, 97-102.
- [207] A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B: Envir.* 1992, **1**, 101-116.
- [208] A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **165**, 73-85.
- [209] T. Harada, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Surf. Sci.* 1997, **121/122**, 505-508.
- [210] S.C. Sorenson, J.A. Wronkiewicz, L.B. Sis, G.P. Wirtz, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1974, **53**, 446-449.
- [211] N. Guillaume, M. Primet, *J. Catal.* 1997, **165**, 197-204.
- [212] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Appl. Catal. B: Envir.* 1995, **5**, L181-L185.
- [213] S.S. Hong, J.S. Yang, G.D. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1999, **66**, 305-310.
- [214] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, **55**, 394-399.
- [215] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.* 1985, **93**, 459-466.

- [216] D. Ferri, L. Forni, *Appl. Catal. B: Envir.* 1998, **16**, 119-126.
- [217] J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Appl. Catal. A: Gen.* 1995, **130**, 195-212.
- [218] S. Hamakawa, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**, 1720-1725.
- [219] P.H. Chiang, D. Eng, P. Tsiakaras, M. Stoukides, *Solid State Ion.* 1995, **77**, 305-310.
- [220] G. Marnellos, O. Sanopoulou, A. Rizou, M. Stoukides, *Solid State Ion.* 1997, **97**, 375-383.
- [221] R. Lago, G. Bini, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 1997, **167**, 198-209.
- [222] A. Slagtern, U. Olsbye, *Appl. Catal. A: Gen.* 1994, **110**, 99-108.
- [223] T. Hayakawa, A.G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.* 1993, **22**, 307-317.
- [224] T. Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, K. Suzuki, H. Yasuda, T. Tsunoda, S. Hamakawa, A.P.E. York, Y.S. Yoon, M. Shimizu, K. Takehira, *Appl. Catal. A: Gen.* 1997, **149**, 391-410.
- [225] T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbay, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ion.* 1998, **113**, 253-258.
- [226] H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A: Gen.* 1999, **180**, 163-173.
- [227] C. Guo, X. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, **169**, 254-259.
- [228] S.N. Pavlova, N.N. Sazonova, J.A. Ivanova, V.A. Sadykov, O.I. Snegurenko, V.A. Rogov, I.A. Zolotarskii, E.M. Moroz, *Catal. Today* 2004, **91-92**, 299-303.
- [229] K. Ahn, H. Kim, Y.C. Chung, H.R. Kim, J.W. Son, H.W. Lee, J.H. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, **387**, 203-208.
- [230] R. Pereniguez, V. M. Gonzalez-DelaCruz, J.P. Holgado, A. Caballero, *Appl. Catal. B: Envir.* 2010, **93**, 346-353.
- [231] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jobs, *Catal. Today* 1992, **13**, 427-436.
- [232] G.R. Moradi, F. Khosravian, M. Rahmanzadeh, *Chin. J. Catal.* 2012, **33**, 797-801.
- [233] G.C. Araujo, S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, M.C. Rangel, *Catal. Today* 2008, **133-135**, 129-135.
- [234] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, *Mat. Lett.* 2003, **57**, 4450-4455.
- [235] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, **255**, 45-57.
- [236] G. Valderrama, A. Kiennemann, M.R. Goldwasser, *Catal. Today* 2008, **133-135**, 142-148.
- [237] S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 2006, **311**, 94-104.
- [238] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Grivobal-Constant, G. Leclercq, *J. Mol. Catal. A: Gen.* 2005, **228**, 325-331.
- [239] C. Batiot-Dupeyrat, G.A.S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet, *Catal. Today* 2005, **107-108**, 474-480.
- [240] R. Zapf, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 1996.
- [241] H. Schimdt, *J. Non-Cryst. Solids* 1988, **100**, 51-64.
- [242] J. Twu, P.K. Gallagher, *Properties and Applications of perovskite-type oxides, Chapter 1*, 1993, 1-24.
- [243] J.L.G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1992, **34**, 321-336.
- [244] N. Gunasekan, S. Saddawi, J.J. Carberry, *J. Catal.* 1996, **159**, 107-111.
- [245] V.G. Milt, R. Spretz, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* 1996, **42**, 57-63.
- [246] D.W. Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W. Rhodes, *Amer. Cer. Soc. Bull.* 1976, **55**, 520-523.
- [247] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, *Appl. Catal. A: Gen.* 2008, **344**, 10-19.
- [248] H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, K. Tanihata, Y. Miyamoto, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992, **75**, 201-202.
- [249] H. Taguchi, H. Yoshioka, D. Matsuda, M. Nagao, *J. Solid. Stat. Chem.* 1993, **104**, 460-463.
- [250] H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, H. Shibahara, *J. Mater. Sci. Lett.* 1993, **12**, 891-893.
- [251] P. Dinka, A.S. Mukasyan, *J. Power Sources* 2007, **167**, 472-481.
- [252] J.D.G. Fernandes, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, C.M. Salustiano, Z.R. Silva, A.E. Martineli, M. Cerqueira, C. Alves Junior, E. Longo, M.I.B. Bernandi, *Mater. Lett.* 2002, **53**, 122-125.
- [253] M.P. Pechini, *US Patent Office No. 3, 300, 697*, 1967, 1-8.
- [254] M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, Y. Sugitani, *J. Alloys Compd.* 1999, **283**, 102-105.
- [255] M. Popa, M. Kakihana, *Solid State Ionics* 2002, **151**, 251-257.
- [256] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics* 2002, **154-155**, 135-141.
- [257] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *Solid State Sciences* 2002, **4**, 125-133.
- [258] M. Kuras, R. Roucou, C. Petit, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2007, **265**, 209-217.

- [259] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, H. Bolz, H. Gnaser, V. Hessel, G. Kolb, P. Löb, A.-K. Pannwitt, A. Ziogas, *Trans IchemE* 2003, 81, 721–729.
- [260] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer, Berlin 1977.
- [261] http://www.tf.uni-kiel.de/cma/html/rem_edx.html
- [262] E. Fischer, F. Jessen, G. Chiogna, *Nano-Praktikum-REM*, 2006.
- [263] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouguerol, T. Siemieniewska, (IUPAC Empfehlungen 1984), *Pur. Appl. Chem.* 1985, 57, 603–619.
- [264] ISO 9277:2010, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method*, Zweite Auflage von ISO 9277, ISO, Genf, 2010.
- [265] T. Brinkert, *Grundlagen der Gaschromatographie*, Abschlussarbeit 2005.
- [266] <http://www.chem.agilent.com>; CP-4900 Micro-GC User Manual
- [267] http://www.ft-ir.de/Bericht_FTIR_Theorie
- [268] <http://www.mksinst.com>; MultiGas™ 2030 On-line Gas analysis
- [269] DIN Deutsches Institut für Normierung e.V., Normenausschuss Grundlagen des Umweltschutzes (NAGUS); DIN EN ISO 14040 – *Umweltmanagement – Ökobilanz – Grundsätze und Rahmenbedingungen* (ISO 14040 : 2006), Beuth Verlag, Berlin, 2009.
- [270] R. Hirsch, B. Weidema, H. J. Althaus, C. Bauer, G. Doka, R. Dones, R. Frischknecht, S. Hellweg, S. Humbert, N. Jungbluth, T. Köllner, Y. Loerincik, M. Margni, T. Nemecek, *Final report ecoinvent v2.2 No. 3*. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, 2010.
- [271] L. Grundemann, Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2012.
- [272] S. Kressirer, D. Kralisch, A. Stark, U. Krtischil, V. Hessel, *Envir. Sci. Tech.* 2013, 47, 5362–5371.
- [273] Q. Wang, I.V. Gürsel, M. Shang, V. Hessel, *Chem. Eng. J.* 2013, 234, 300–311.
- [274] S. Kressirer, L.N. Protasova, M.H.J.M. de Croon, V. Hessel, D. Kralisch, *Green Chemistry* 2012, 14, 3034–3046.
- [275] S. Vacquie, *L'arc électrique*, CNRS editions, 1984.
- [276] S. Pellerin, F. Richard, J. Chapelle, J.M. Cormier, K. Musiol, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, 33, 2407–2419.
- [277] J. Bacri, S. Raffanel, *International Report No. 40277-86-2*, Paul Sabatier University, Toulouse, France, 1986.
- [278] B. Eyglument, *Thermique theorique et pratique a l'usage de l'ingenieur*, Paris: Hermes, 1994, 136–138.
- [279] B. Cheron, *Transferts thermiques*, Paris: Ellipses, Ed. Marketing SA, 1999, 45–47, 302–303.
- [280] K. Morinaga, M. Suzuki, *Bull Chem. Soc.* 1962, 35, 204–217.
- [281] C. Tsai, K. T. Chen, *Int. Jour. Hydr. Ener.* 2009, 34, 833–838.
- [282] W.Y. Fan, P. F. Knewstubb, M. Käning, L. Mechold, J. Röpcke, P. B. Davies, *Jour. Phys. Chem. A.* 1999, 103, 4118–4128.
- [283] M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Tagashira, *Jour. Appl. Phys.* 1991, 70, 645–648.
- [284] T. Sreethawong, P. Thakonpatthanakun, S. Chavadej, *Int. Jour. Hydr. Ener.* 2007, 32, 1067–1079.
- [285] C. Liu, R. Mallinson, L. Lobban, *J. Catal.* 1998, 179, 326–334.
- [286] V. Goujard, J.M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Cat. A: Gen.* 2009, 353, 228–235.
- [287] X. Zhang, B. Dai, A. Zhu, W. Gong, C. Liu, *Catal. Today* 2002, 72, 223–227.
- [288] C. Liu, A. Marafee, B. Hill, G. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3295–3301.
- [289] M.W. Li, G.H. Xu, Y.L. Tian, L. Chen, H.F. Fu, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 1687–1693.
- [290] G. Petipras, J. Gonzalez-Aguilar, A. Darmon, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, Proc. of 28th ICPIG, 2007, Prague, Czech Republic, Topic Nr. 16:1445–1448.
- [291] B. Pietruszka, K. Anklam, M. Heintze, *Appl. Catal. A: General* 2004, 261, 19–24.
- [292] B.F. Hagh, *J. Power Sources* 2004, 130, 85–94.
- [293] H. Kabashima, H. Einaga, S. Futamura, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 2003, 39, 340–345.
- [294] K. Supat, A. Kruapong, S. Chavadej, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, *Energ. Fuel* 2003, 17, 471–481.
- [295] M.M. Barsan, F.C. Thyron, *Catal. Today* 2003, 81, 159–170.
- [296] F. Ouni, A. Khacef, J.M. Cormier, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2009, 29, 119–130.
- [297] R. Tan, Y. Zhu, J. Feng, S. Ji, L. Cao, *J. Alloys Comp.* 2002, 337, 282–288.
- [298] H. Zhou, Y. Mao, S. S. Wong, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 1707–1713.
- [299] H. Zhou, Y. Mao, S. S. Wong, *Chem. Mater.* 2007, 19, 5238–5249.
- [300] H.K. Park, Y.S. Han, D.K. Kim, C.H. Kim, *J. Mater. Sci. Lett.* 1998, 17, 785–787.
- [301] H. Hattori, *Chem. Rev.* 1995, 95, 537–558.

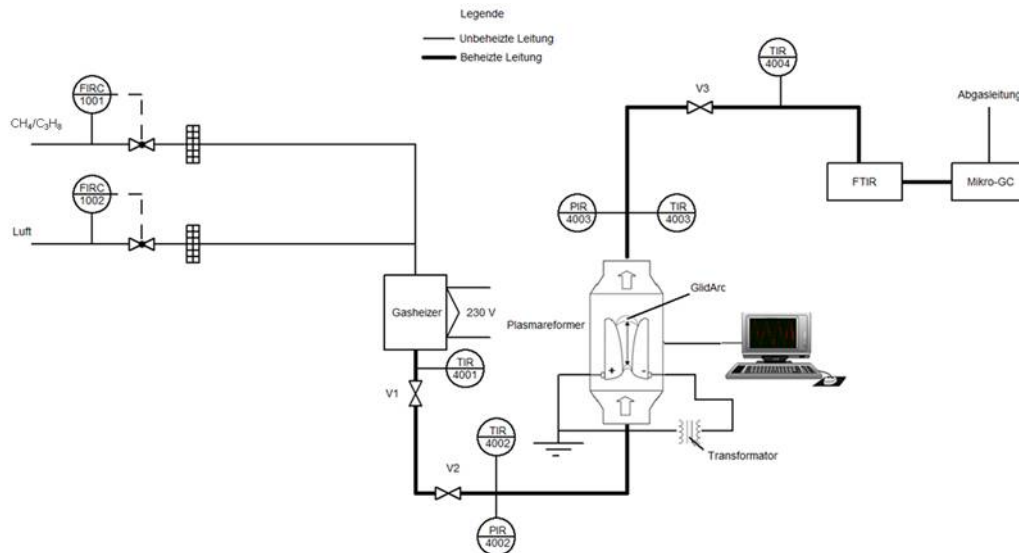
- [302] S.A. Möbius, *Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag*, 2010, 74.
- [303] *Handbook of Chemistry and Physics*, C.R.C. Press. 56th edn., 1975, p. B-83.
- [304] G.Carneiro de Araujo, S. Maria de Lima, J.M. Assaf, M.A. Pena, J.L. Garcia Fierro, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* 2008, 133-135, 129-135.
- [305] K.S. Kim, S.B. Kim, W.J. Choi, T.O. Kim, H.S. Hahm, *J. Ind. Eng. Chem.* 2001, 7, 110-115.
- [306] M.J. Lee, J.H. Jun, J.S. Jung, Y.R. Kim, S.H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, 26, 1591-1596.
- [307] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.A. Belhekar, *J. Catal.* 1996, 163, 312-318.
- [308] J. Takahashi, T. Toyoda, T. Ito, M. Takatsu, *J. Mater. Sci.* 1990, 25, 1557-1562.
- [309] A. Qi, S. Wang, G. Fu, C. Ni, D. Wu, *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 281, 233-246.
- [310] J. Mawdsley, M. Ferrandon, C. Rossignol, J. Ralph, L. Miller, J. Kopasz, T. Krause, Hydrogen, *Fuel Cells and Infrastructure Technologies, Merit Review, Berkeley, CA*, 2003, 1-5.
- [311] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 280, 255-265.
- [311] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. In Catal.* 1989, 36, 237-328.
- [313] Y. Wu, T. Yu, B.S. Dou, C.X. Wang, X.F. Xie, Z.L. Yu, S.R. Fan, Z.R. Fan, L.C. Wang, *J. Catal.* 1989, 120, 88-107.
- [314] Z. Yu, L. Cao, S. Yuan, Y. Wu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88, 3245-3249.
- [315] D. Ferri, L. Forni, *Appl. Catal. B: Envir.* 1998, 16, 119-126.
- [316] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 244, 371-382.
- [317] L. Forni, C. Oliva, F.P. Vatti, M.A. Kandala, A.M. Ezerets, A.V. Vishniakov, *Appl. Catal. B: Envir.* 1996, 7, 269-284.
- [318] N.E. Machin, C. Karakaya, A. Celepci, *Energy & Fuels* 2008, 22, 2166-2171.
- [319] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, 231, 65-80.
- [320] H. Falcon, A.E. Goeta, G. Punte, R.E. Carbonio, *J. Solid. State Chem.* 1997, 133, 379-385.
- [321] D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, H. Rundlof, *Phys. Status. Solidi B-Basic Res.* 2000, 218, 527-536.
- [322] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, T. Vogt, *J. Solid State Chem.* 1996, 126, 337-341.
- [323] H.F. McMurdie, M.C. Moris, E.H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, C. Hubbard, *Powder Diffraction*, 1986, 1, 40-43.
- [324] G. Thornton, B.C. Tofield, A.W. Hewat, *J. Solid. State Chem.* 1986, 61, 301-307.
- [325] G. Will, N. Masciocchi, W. Parrish, M. Hart, *J. Appl. Cryst.* 1987, 20, 394-401.
- [326] Z.A. Zaitseva, A.L. Litvin, S.S. Ostapenko, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's koi RSR; Seriya B: Geologichni, Khimichni ta Biologichni Nauki*, 1977, 1094-1096.
- [327] R. Berjoan, J.P. Traverse, J.P. Coutures, *Rev. Chim. Miner.* 1973, 10, 309.
- [328] J. Töpfer, J.P. Doumerc, J.C. Grenier, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1511-1516.
- [329] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. MacManus-Driscoll, P.S.I.P.N. de Silva, L.F. Cohen, M.T. Fernandez-Diaz, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 2139-2144.
- [330] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. Hüttermann, M.A. Moris, *Catal. Today* 1999, 47, 123-132.
- [331] O. Muller, R. Roy, *Crystal Chem. Non-Metall. Mat. Springer-Verlag* 1974.
- [332] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. B28* 1972, 3384-3392.
- [333] M. Levy, Dissertation University of London 2005.
- [334] R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, J.A. Villoria, I.D. Gonzalez-Jimenez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Envir.* 2007, 73, 247-258.
- [335] M.C. Alvarez-Galvan, V.A. de la Pena O'Shea, G. Arzamendi, B. Pawelec, L.M. Gandia, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Envir.* 2009, 92, 445-453.
- [336] Y. Sun, S.S. Hla, G.J. Duffy, A.J. Cousins, D. French, L.D. Morpeth, J.H. Edwards, D.G. Roberts, *Int. J. Hyd. Ener.* 2011, 36, 79-86.
- [337] Y. Wang, J. Zhu, L. Zhang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Mater. Lett.* 2006, 60, 1767-1770.
- [338] Y.G. Cho, K.H. Choi, Y.R. Kim, J.S. Jung, S.H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 1368-1372.
- [339] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull* 1977, 12, 463-472.
- [340] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Solid. State Chem.* 1998, 141, 404-410.
- [341] G. Batdemirel, G. Bulgan, R.E. Dinnebier, P. Munkhbaatar, D. Sangaa, S. Chadraabal, *Stra.Tech. (IFOST)* 2010, 256-258.
- [342] S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *React. Sol.* 1987, 4, 23-40.
- [343] B. de Collongue, E. Garbowski, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 2493-2499.
- [344] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, L.W. Finger, *Amer. Mineral.* 1966, 51, 123-129.

- [345] Nat. Bur. Stand. (U.S) Monogr. 25, 1983, 20, 38.
- [346] V.C. Belessi, T.V. Bakas, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, 28, 13–28.
- [347] S.O. Choi, S. Moon, *Catal. Today* 2009, 146, 148–153.
- [348] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, M. Misono, *J. Mater. Sci.* 1987, 22, 4031–4035.
- [349] G.S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Catal. A: Gen.* 2006, 311, 164–171.
- [350] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, *J. Nat. Gas Chem.* 2003, 12, 17–22.
- [351] S.M. Lima, A.M. Silva, L.O.O. Costa, J.M. Assaf, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, 377, 181–190.
- [352] R.M. Garcia de la Cruz, H. Falcon, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 2001, 33, 45–55.
- [353] A.A.A. da Silva, L.O.O. da Costa, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catal. Today* 2013, 213, 25–32.
- [354] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 248, 143–151.
- [355] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *J. Catal.* 1996, 161, 55–61.
- [356] D.M.H. Martinelli, D.M.A. Melo, A.M.G. Pedrosa, A.E. Martinelli, M. A de F. Melo, M.K. Batista, R. Bitencourt, *Mat. Sci. Appl.* 2012, 3, 363–368.
- [357] J.O. Petunchi, E.A. Lombardo, *Cat. Today* 1990, 8, 201–219.
- [358] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *J. Catal.* 1985, 93, 83–91.
- [359] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L. Gonzalez Tejuca, *J. Catal.* 1984, 89, 209–216.
- [360] J.M.D. Tascon, J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *J.C.S. Faraday I* 1985, 81, 2399–2401.
- [361] M. Cresin, W.K. Hall, *J. Catal.* 1981, 69, 359–370.
- [362] J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *J. Catal.* 1984, 87, 126–135.
- [363] J.M.D. Tascon, A.M. Olivan, L. g. Tejuca, A.T. Bell, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 791–795.
- [364] R.B. Anderson, (*P.H. Emmet ed.*), *Catal. Reinhold Publ. N.Y.* 1956, 4, Ch. 1–4.
- [365] S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, 24, 193–205.
- [366] R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, *Mater. Chem. Phys.* 2002, 76, 20–25.
- [367] B.P. Barbero, J.A. Gamboa, L.E. Cadus, *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, 65, 21–30.
- [368] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, M. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, *Appl. Catal. B: Environ.* 2001, 33, 193–203.
- [369] T. Nakamura, T. Petzov, L.J. Gauckler, *Res. Bull.* 1979, 14, 649–659.
- [370] M. Crespin, W.K. Hall, *J. Catal.* 1981, 69, 359–370.
- [371] V. Szabo, M. Bassir, A. van Neste, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B: Environ.* 2002, 37, 175–180.
- [372] L. Huang, M. Bassir, *Soc. Fr. Mineral Crystallogr.* 1969, 92, 487.
- [373] H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, F. Liang, J. Wang, *Catal. Commun.* 2008, 9, 1487–1492.
- [374] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, 66, 217–227.
- [375] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, *Catal. Commun.* 2007, 8, 2257–2262.
- [376] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1982, 24, 233–309.
- [377] Y. Mukainakano, Li. Baitao, S. Kado, T. Miyazagua, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishigue, *Appl. Catal. A: Gen.* 2007, 318, 252–264.
- [378] J. Requies, M.A. Cabrero, V.L. Barrio, M.B. Guemez, J.F. Cambra, P.L. Arias, F.J. Perez-Alonso, M. Ojeda, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 289, 214–223.
- [379] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Appl. Catal. B: Environ.* 2007, 75, 167–174.
- [380] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996, 38, 439–520.
- [381] S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, 234, 271–280.
- [382] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 253, 135–144.
- [383] B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann, *Catal. Today* 1999, 50, 413–427.
- [384] L. Abadian, A. Malekzadeh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2008, 27, 71–77.
- [385] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Ce'spedes, E.E. Miro', M.A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 2003, 95, 47–55.
- [386] N. Bahlawane, E.F. Rivera, K.K. Hoinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, *Appl. Catal. B: Environ.* 2004, 53, 245–255.
- [387] H.Y. Lin, Y.W. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 2007, 85, 171–175.
- [388] F.C.C. Moura, M.H. Araujo, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, A.S. Albuquerque, R.M. Lago, *J. Braz.*

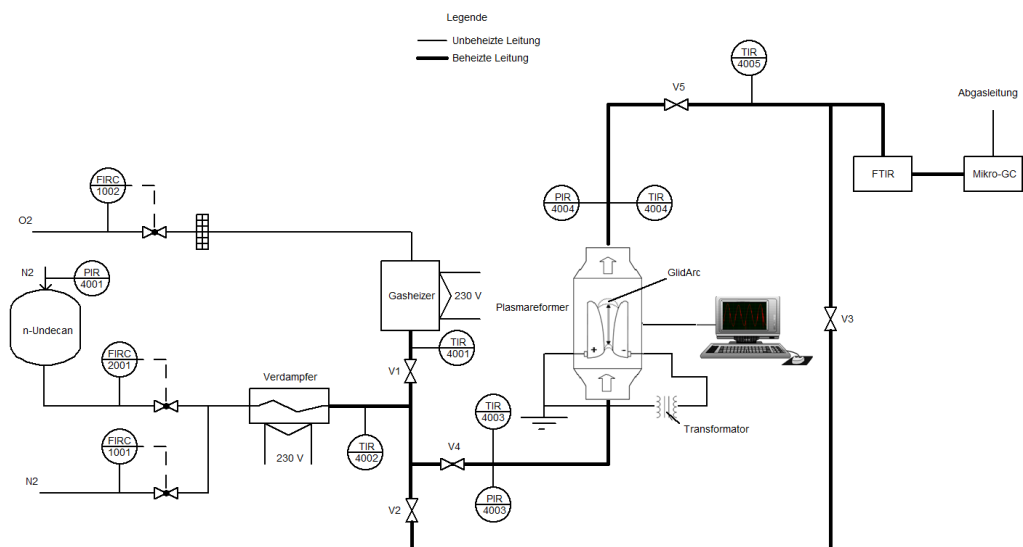
-
- Chem. Soc.* 2007, 18, 322–329.
- [389] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1992, 34, 281–300.
- [390] D.L. Trimm, *Catal. Today* 1997, 37, 233–238.
- [391] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie Iic, Chimie/Chemistry 2001, 4, 57–66.
- [392] P. Moradi, M. Parvari, Iran. J. Chem. Eng. 2006, 3, 29–43.
- [393] J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell, eds. *Climate Change 1995. The Science of Climate Change*, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change, New York: Cambridge University Press. 1996.
- [394] P.L. Spath, M.K. Mann, *Technical Report*, NREL/TP-570-27637, 1991, 1–24.
- [395] Global Warming Potentials, In: *United Nation Framework Convention on Climate Change* 2013.
- [396] Q. Wang, B. Spasova, V. Hessel, G. Kolb, (*in preparation*) 2014.
- [397] J.B. Guine, M. Gorree, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijin, A.d. Koning, L.v. Oers, A.W. Sleeswijk, S. Suh, H. Udo de Haes, H. de Bruijn, R. van Duin, M.A.J. Huijbregts, *Life Cycle Assessment an Operational Guide to the ISO Standards Final Report*, Centre of Enviromental Science, Leiden University 50 (CML), 2001.

A.4: Verfahrensfließbild des experimentellen Aufbaus zum Plasmareformieren von Methan, Propan und n-Undecan.

a) Methan und Propan



b) n-Undecan



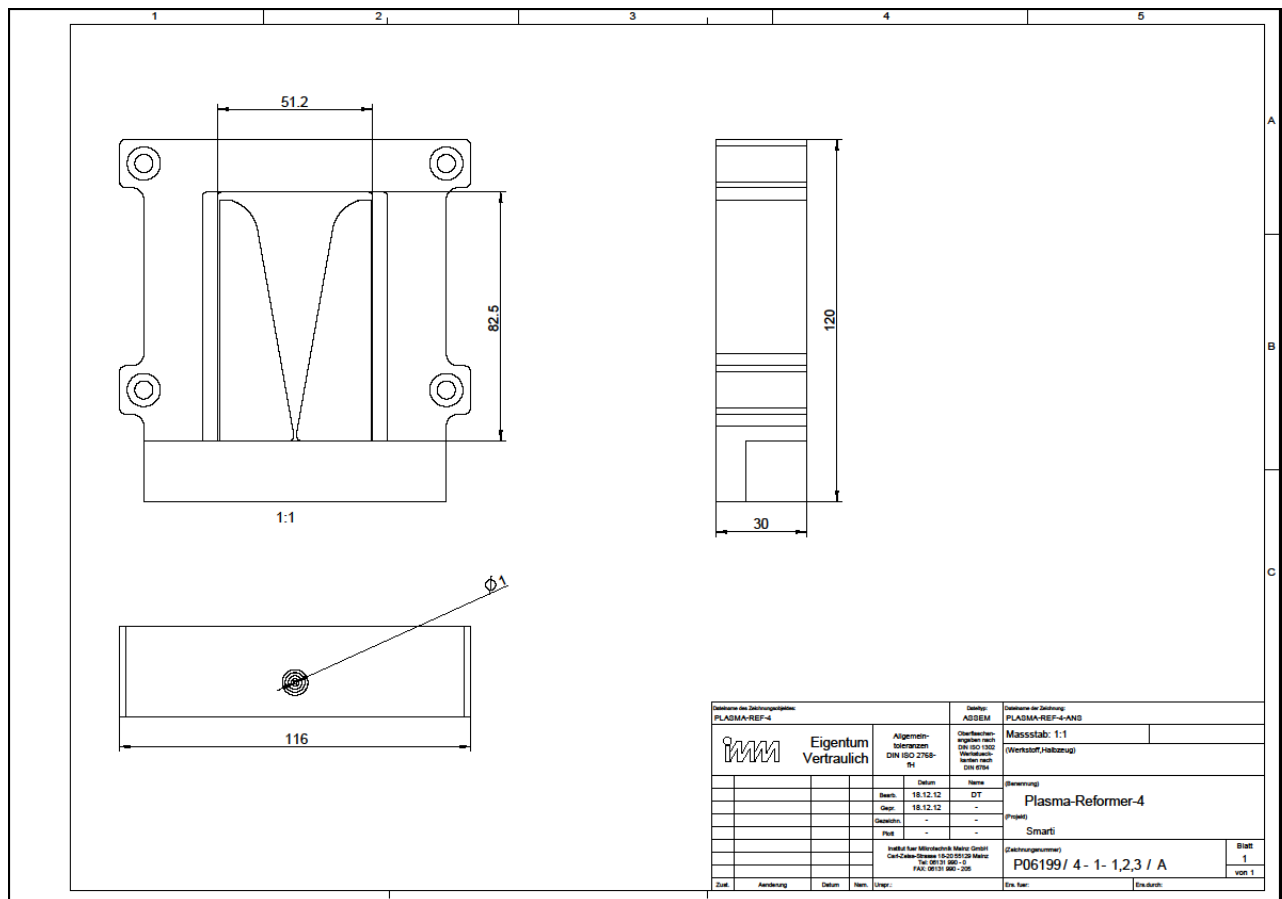
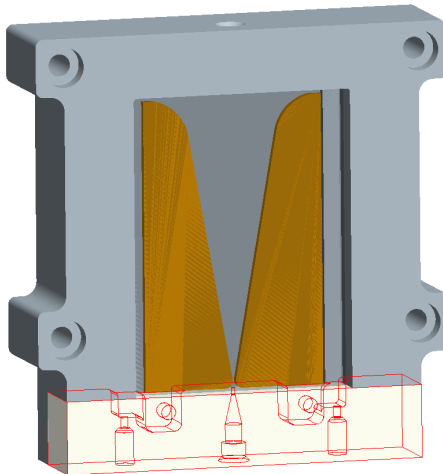
c) Verdampfer der Firma HovaPOR (Modell LF-1500-2)



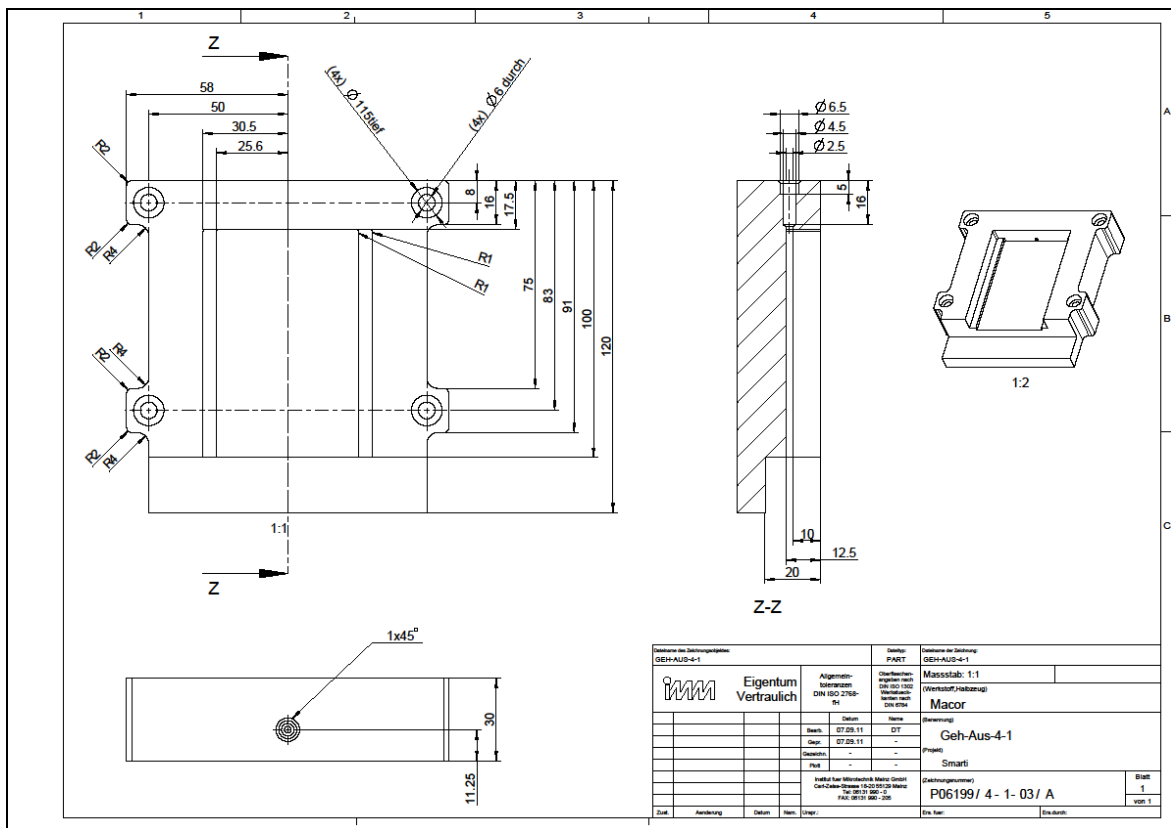
Temperaturregler	Bezeichnung	Temperatur [°C]
Heater 1	Vorverdampfer Kanal 1 (150 - 1500 g/h)	181
Heater 2	Vorverdampfer Kanal 2 (50 - 500 g/h)	181
Heater 3	Mischkammer	195
Heater 4	Nacherhitzer	200

A.3: CAD-Zeichnung des Plasmareformers.

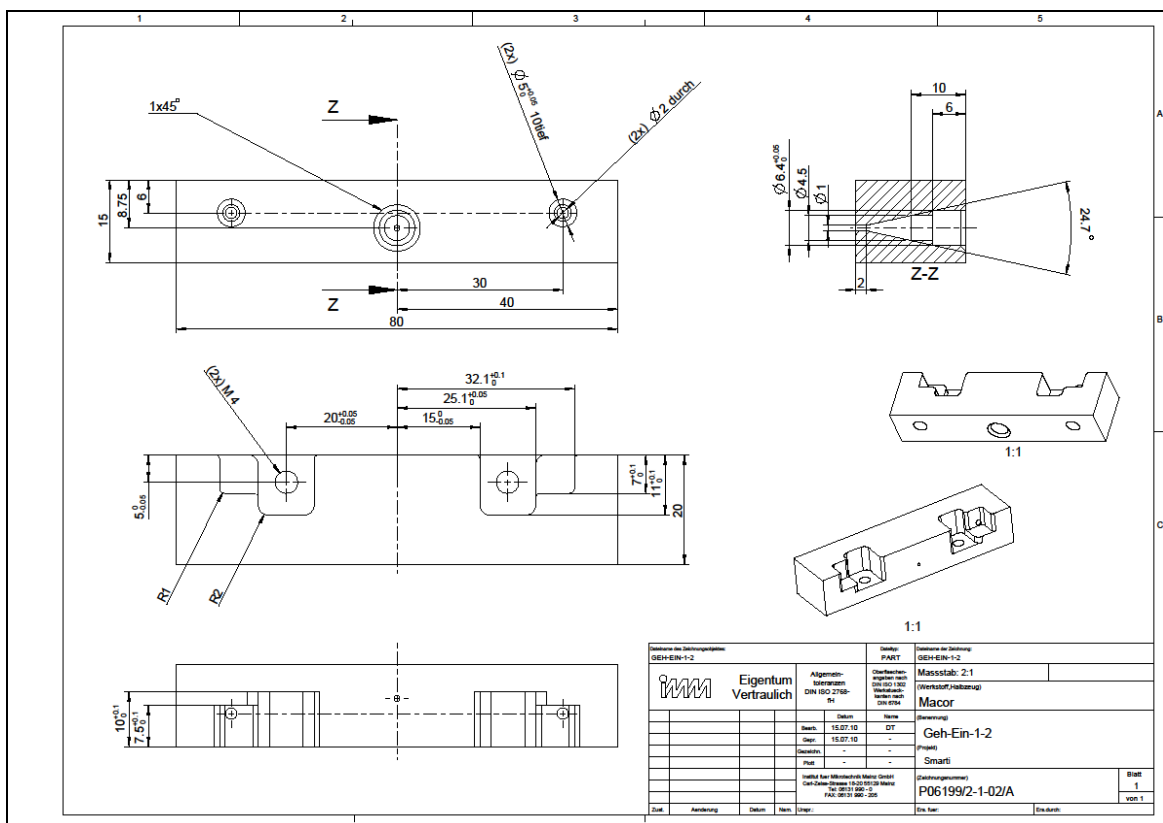
- a) Ansicht des Plasmareformers zusammen mit den Elektroden und CAD-Zeichnung



b) Dimensionierung des Plasmareformers



c) Macor-Scheiben zur Fixierung der Elektroden



A.6: Verwendete thermische Massendurchflussregler für Gase und Flüssigkeit für die Plasmareformierung.

Bezeichnung	Seriennummer	Typ	Mess-/Regelbereich	Verwendete Flüssigkeit- und Gasart	Hersteller
MFC 1	M10205056A	F-201CV-20K-AGD-22-V	20 l/min Air; 3-5 bar (a) / 2 bar (a), 20 °C	Methan, Propan	Bronkhorst HiTec (Netherlands)
MFC 2	M5202604G	F-201C-FAC-55-V	12 l/min O ₂ ; 10 bar (a) / 3 bar (a), 20 °C	Luft	Bronkhorst HiTec (Netherlands)
MFC 3	B11201158A	M13-AGD-11-0-S	1000 g/h H ₂ O; 6 bar (g), 20 °C	n-Undecan	Bronkhorst HiTec (Netherlands)

A.7: Gaschromatographen.

GC-Module: Methode 1

Anzahl der Kanäle	4
Trennsäulen	4
Kanal 1	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5
Kanal 2	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5
Kanal 3	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m PPU
Kanal 4	CP 4900 Backflush Column Module, 6 m 5CB Heated Inj
Nachweisgrenze	1 ppm(vol)
Trärgase	N ₂ und He, 550 ± 10 kPa

GC-Module: Methode 2

Anzahl der Kanäle	4
Trennsäulen	4
Kanal 1	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5A
Kanal 2	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5
Kanal 3	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m PPU
Kanal 4	CP 4900 Backflush Column Module, 6 m 5CB Heated Inj
Nachweisgrenze	1 ppm(vol)
Trärgase	N ₂ und He, 550 ± 10 kPa

GC-Module: Methode 3

Anzahl der Kanäle	4
Trennsäulen	4
Kanal 1	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5
Kanal 2	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m MS5
Kanal 3	CP 4900 Backflush Column Module, 10 m PPU
Kanal 4	CP 4900 Backflush Column Module, 6 m 5CB Heated Inj
Nachweisgrenze	1 ppm(vol)
Trärgase	N ₂ und He, 550 ± 10 kPa

A.8: Konfiguration der GC-Module.

Konfiguration: Methode 1	Prozessbedingungen der GC-Module			
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4
Säulen-Temperatur [°C]	110	80	100	100
Injektor-Temperatur [°C]	110	110	110	110
Trärgase	N ₂	He	He	He
Detektion	H ₂	O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , Ethen, Ethan, Propan/Propen, H ₂ O, MeOH	Luft, H ₂ O, Propan/Propen, Butan/1-Buten, Pentan
Säulen-Eingangsdruck [kPa]	150	150	150	150
Injektionsdauer [ms]	40	40	40	40
Back-flush-Zeit [s]	5,9	6,5	20	n/a
Probennahmedauer [s]	65	65	65	65
Probennahmestrecke Temperatur [°C]	110	110	110	110

Konfiguration: Methode 2		Prozessbedingungen der GC-Module			
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	
Säulen-Temperatur [°C]	110	110	70	45	
Injektor-Temperatur [°C]	110	110	110	110	
Trärgase	He	N ₂	He	He	
Detektion	O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	H ₂	MeOH, Butan, 1-Buten, Pentan, CO ₂ , Ethen, Ethan, Propan/Propen, Acetaldehyd, H ₂ O	Luft, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, H ₂ O, Acetaldehyd, 1-Buten, Butan, Pentan	
Säulen-Eingangsdruck [kPa]	150	150	150	150	
Injektionsdauer [ms]	40	40	40	40	
Back-flush-Zeit [s]	5,9	5,9	15	n/a	
Probennahmedauer [s]	75	75	75	75	
Probennahmestrecke Temperatur [°C]	110	110	110	110	

Konfiguration: Methode 3 (Undecan)		Prozessbedingungen der GC-Module			
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal 4	
Säulen-Temperatur [°C]	110	110	70	120	
Injektor-Temperatur [°C]	110	110	110	110	
Trärgase	N ₂	He	He	He	
Detektion	H ₂	O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , Ethen, Ethan, Propan/Propen, H ₂ O, MeOH	Luft, H ₂ O, Propan/Propen, Butan/1-Buten, Pentan	
Säulen Eingangsdruck [kPa]	150	150	150	150	
Injektionsdauer [ms]	40	40	40	40	
Back-flush-Zeit [s]	5,9	6	15	n/a	
Probennahmedauer [s]	250	250	250	250	
Probennahmestrecke Temperatur [°C]	110	110	110	110	

A.9: Verwendete *FT-IR* Kalibrierungsbereiche der einzelnen Komponenten.

Komponenten	Formel	Konzentrationsbereich	FT-IR Spektralregionen
Acetylen	C ₂ H ₂	519,176 ppm - 5191,760 ppm	Region 00: 3234,09 - 3332,20 [cm ⁻¹] Region 01: 587,95 - 868,55 [cm ⁻¹] Region 02: 1250,63 - 1444,69 [cm ⁻¹] Region 03: 2003,71 - 2266,95 [cm ⁻¹] Region 04: 2466,79 - 2831,76 [cm ⁻¹] Region 05: 3138,39 - 3233,85 [cm ⁻¹] Region 06: 3332,44 - 3414,89 [cm ⁻¹] Region 07: 3785,16 - 4207,74 [cm ⁻¹]
Formaldehyd	CH ₂ O	21,462 ppm - 352,590 ppm	Region 00: 2671,69 - 2785,47 [cm ⁻¹] Region 01: 885,18 - 1584,50 [cm ⁻¹] Region 02: 1665,74 - 1817,37 [cm ⁻¹] Region 03: 2545,13 - 3123,20 [cm ⁻¹] Region 04: 3348,35 - 3562,66 [cm ⁻¹]
Isocyansäure	HNCO	72,562 ppm - 2013,340 ppm	Region 00: 2134,12 - 2199,45 [cm ⁻¹] Region 01: 499,96 - 1067,42 [cm ⁻¹] Region 02: 1908,25 - 2133,88 [cm ⁻¹] Region 03: 2199,69 - 2320,46 [cm ⁻¹] Region 04: 2808,37 - 3149,71 [cm ⁻¹] Region 05: 3181,78 - 3757,67 [cm ⁻¹]

Stickstoffmonoxid	NO	99,134 ppm - 14282,5 ppm	Region 00: 1849,66 - 1939,58 [cm ⁻¹] Region 01: 1705,51 - 1849,42 [cm ⁻¹] Region 02: 1939,82 - 1990,44 [cm ⁻¹] Region 03: 3556,13 - 3832,87 [cm ⁻¹]
Stickstoffdioxid	NO ₂ (low)	166,590 ppm - 2493,680 ppm	Region 00: 1571,73 - 1633,68 [cm ⁻¹] Region 01: 628,21 - 996,07 [cm ⁻¹] Region 02: 1189,40 - 1421,79 [cm ⁻¹] Region 03: 1522,07 - 1571,49 [cm ⁻¹] Region 04: 1633,92 - 1753,49 [cm ⁻¹]
	NO ₂ (high)	166,590 ppm - 9913,0 ppm	Region 00: 2824,77 - 2948,92 [cm ⁻¹] Region 01: 2763,78 - 2824,53 [cm ⁻¹]
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	68,470 ppm - 1022,510 ppm	Region 00: 2174,14 - 2211,75 [cm ⁻¹] Region 01: 519,97 - 644,12 [cm ⁻¹] Region 02: 1112,99 - 1346,82 [cm ⁻¹] Region 03: 1875,95 - 1887,04 [cm ⁻¹] Region 04: 2124,97 - 2173,90 [cm ⁻¹] Region 05: 2211,99 - 2271,29 [cm ⁻¹] Region 06: 2405,32 - 2619,87 [cm ⁻¹] Region 07: 2744,74 - 2828,14 [cm ⁻¹] Region 08: 3291,95 - 3517,82 [cm ⁻¹]
n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	102 ppm - 5110,00 ppm	Region 00: 2711,46 - 3064,62 [cm ⁻¹] Region 01: 668,22 - 985,46 [cm ⁻¹] Region 02: 1154,93 - 1522,31 [cm ⁻¹] Region 03: 2545,61 - 2711,22 [cm ⁻¹] Region 04: 3064,86 - 3270,73 [cm ⁻¹]

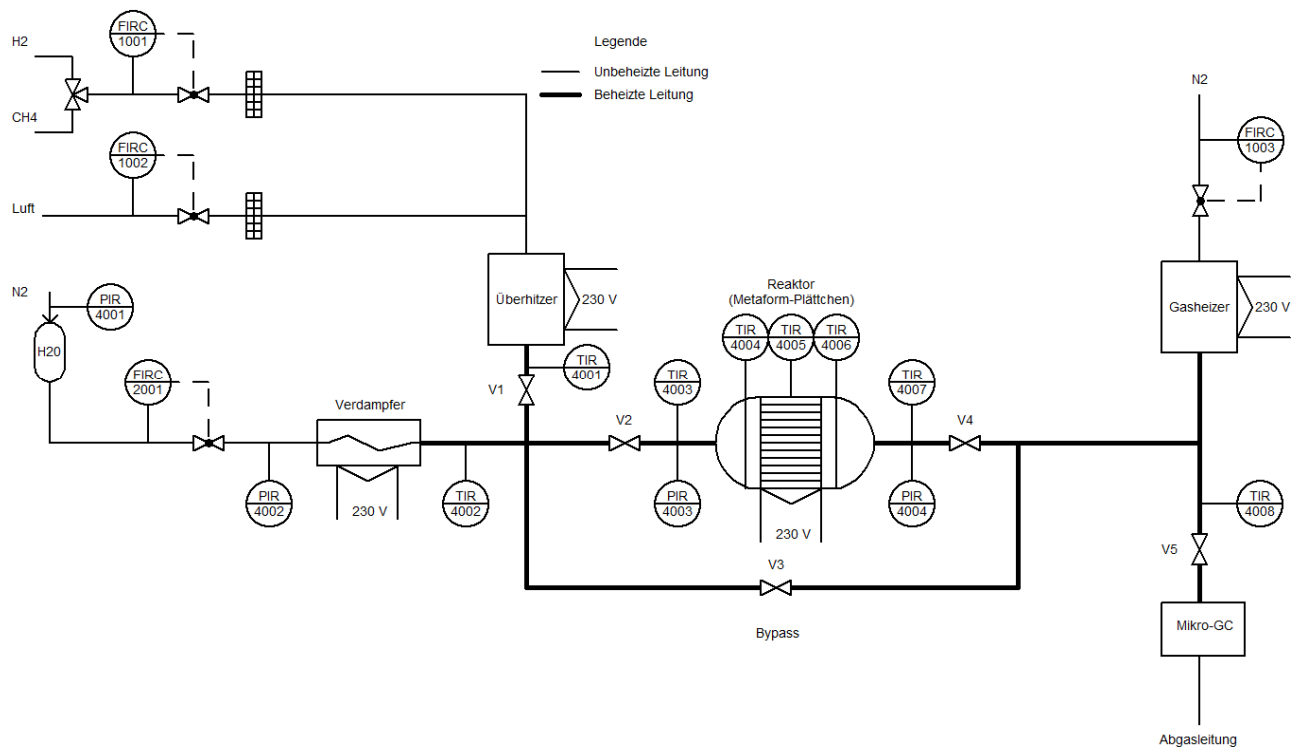
A.10: Liste der verwendeten Chemikalien bei der Herstellung von perovskitischen Katalysatoren mittels anorganischer Salze.

Produktname	Hersteller
Eisencarbonat wasserfrei	CHEMOS GmbH
Lanthan(III)-oxid	Fluka
Nickelkarbonat basisch Hydrat	Sigma Aldrich
Citronensäure wasserfrei	neoLab Miggie Laborbedarf Vetriebs GmbH
Ethylenglykol	Sigma Aldrich
Mangankarbonat	Sigma Aldrich
Chromoxid	Alfa Aesar
Cobaltkarbonat-Hydrat	Sigma Aldrich
Rutheniumoxid-Hydrat	Fluka
Rhodium(III)-chlorid-Hydrat	Alfa Aesar, ABCR GmbH & Co. KG
Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat	Fluka
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	Alfa Aesar
Cobaltnitrat-Hexahydrat	Sigma Aldrich
Eisennitrat-Nonahydrat	Sigma Aldrich
Rhodiumnitrat Lösung	ABCR GmbH & Co. KG
Poly-Vinyl-Alkohol	Fluka

A.11: Ofenprogramme für die Kalzinierung der synthetisierten perovskitischen Katalysatoren.

Programm	Zielsollwert [°C]	Haltezeit [h]
Kalzinierung-Schritt 1	450	3
Kalzinierung-Schritt 2	600 - 900	6

A.12: Verfahrensfließbild der Anlage zum Testen der Katalysatoren.



A.13: Verwendete thermische Massendurchflussregler für Gase und Flüssigkeit bei der Durchführung des Katalysatorscreenings.

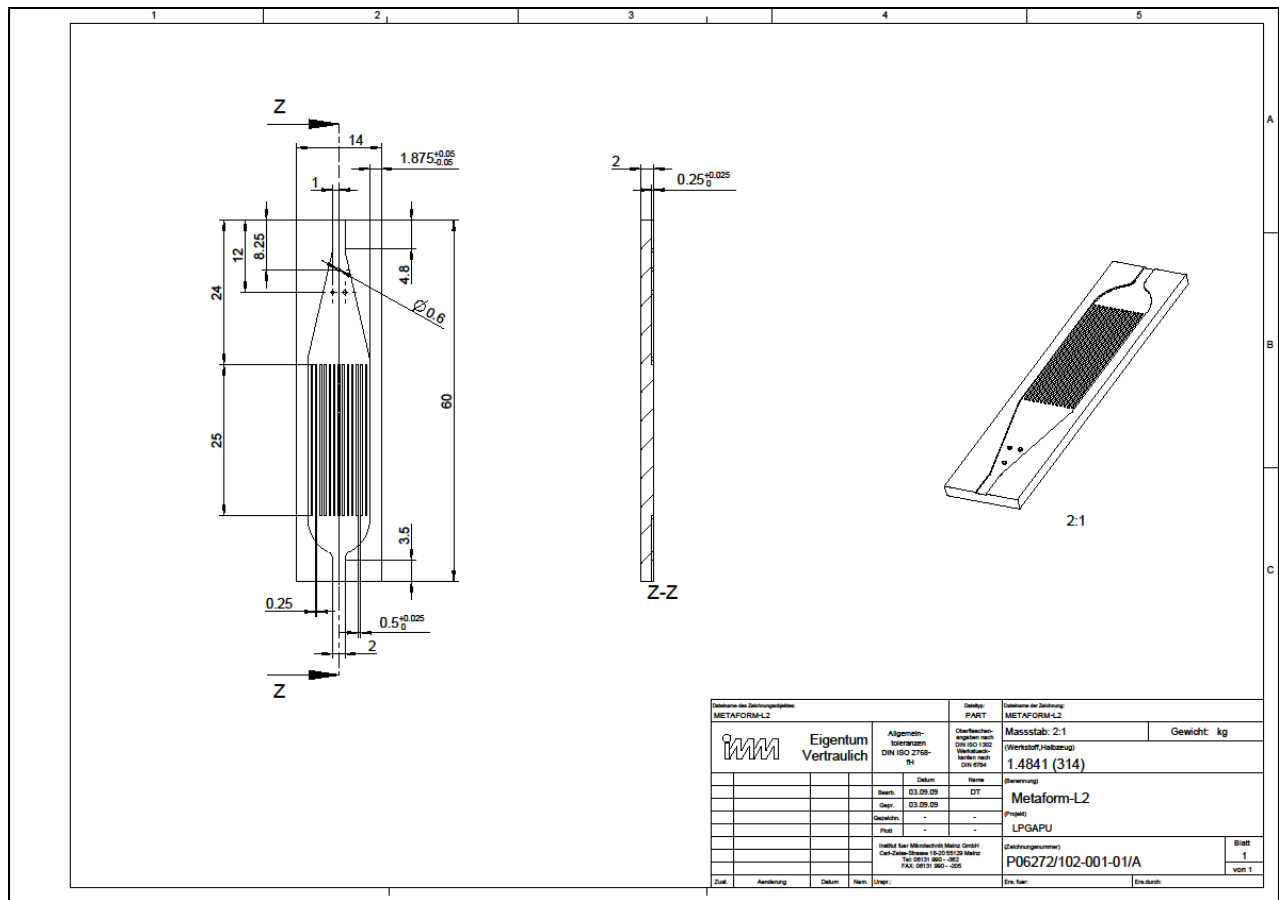
Bezeichnung	Seriennummer	Typ	Mess-/Regelbereich	Verwendete Flüssigkeit- und Gasart	Hersteller
MFC 1	M9210802A	F-201CV-200-AGD-22-V	100 ml/min CH ₄ ; 5 bar (a) / 2 bar (a), 20 °C	Methan	Bronkhorst HiTec (Netherlands)
MFC 2	M9210802D	F-201CV-050-AGD-22-V	50 ml/min Air; 5 bar (a) / 2 bar (a), 20 °C	Luft	Bronkhorst HiTec (Netherlands)
MFC 3	M9210802E	L13V02-AGD-22-K-10S	10 g/h H ₂ O; 5 bar (a) / 2 bar (a), 20 °C	Wasser	Bronkhorst HiTec (Netherlands)
MFC 4	M9210802C	F-201CV-1K0-AGD-22-V	0,5 l/min N ₂ ; 5 bar (a) / 2 bar (a), 20 °C	Stickstoff	Bronkhorst HiTec (Netherlands)

A.14: Dimensionen des mikrostrukturierten Reaktors und CAD-Zeichnung.

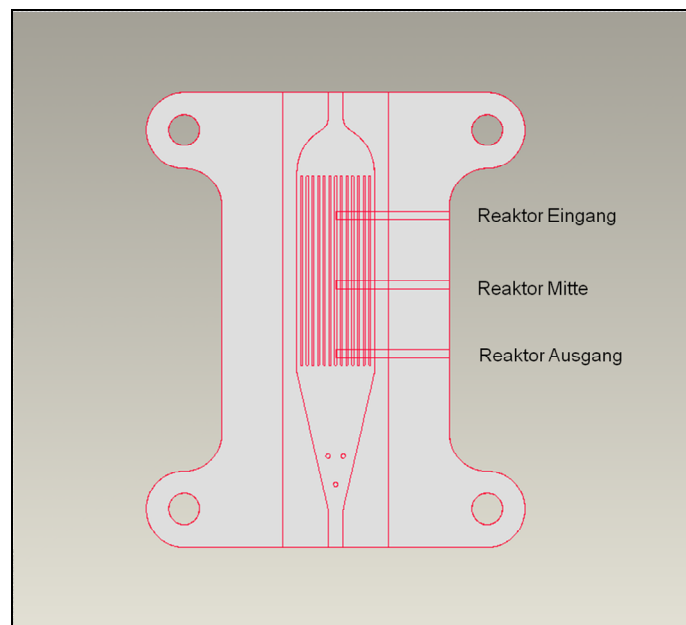
a) Dimensionen des Mikroreaktors

Bezeichnung	Dimensionen
Anzahl der Kanäle/Plättchen	14
Länge der Kanäle	25 mm
Breite der Kanäle	0,500 mm
Höhe der Kanäle (ohne Katalysatorbeschichtung)	0,250 mm
Dicke des Plättchens	2 mm
Baumaterial	1.4841 / X15CrNiSi25-21 1.4571 / X6CrNiMo17-12-2
Gesamte Abmessung des Plättchens	14 mm x 60 mm

b) CAD-Zeichnung einer Platte des Mikroreaktors



A.15: Aufbau der Reaktorplatten zusammen mit den bezeichneten Temperaturstellen (Eingang-Mitte-Ausgang).



A.16: Technische Daten der *REM*- und *EDX*-Apparatur.

a) *REM*-Apparatur

Bezeichnung	Parameter
Emitter	Schottky-Feldemitter
Beschleunigungsspannung	0,1 - 30 kV in 10 Volt-steps
Arbeitsabstand	1- 50 mm
Aperturblenden	7,5/ 10 / 20 / 30 / 60 / 120 μm
Vergrößerung	20 - 900.000 fach
Extraktionsstrom	4 pA - 10 nA

b) *EDX*-Apparatur

Bezeichnung	Parameter
Energieauflösung	137eV bezogen auf Mn K α -Linie
Detektor	Si-Li
Auflösung	0,5%

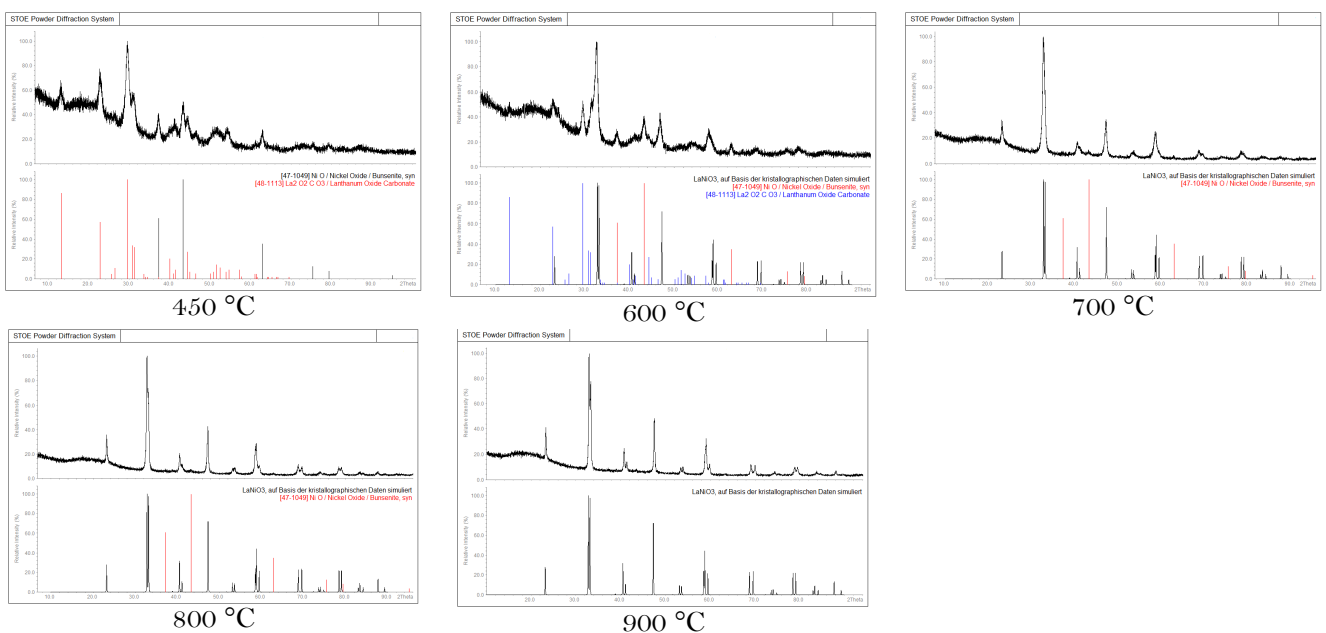
A.17: Messdaten für die Einstellung der *BET*-Messung.

Adsorption	Acquisitions parameter		
	1 st	2 nd	3 rd
Desired points	Fix.	Fix.	Fix.
Equilibrium deviation [Torr]	0.25	0.5	0.5
Equilibrium time [min:s]	02:00	02:00	02:00
p/p ⁰ region	0.33	0.75	sat.
Piston filling volume (if fixed)	½	1	1

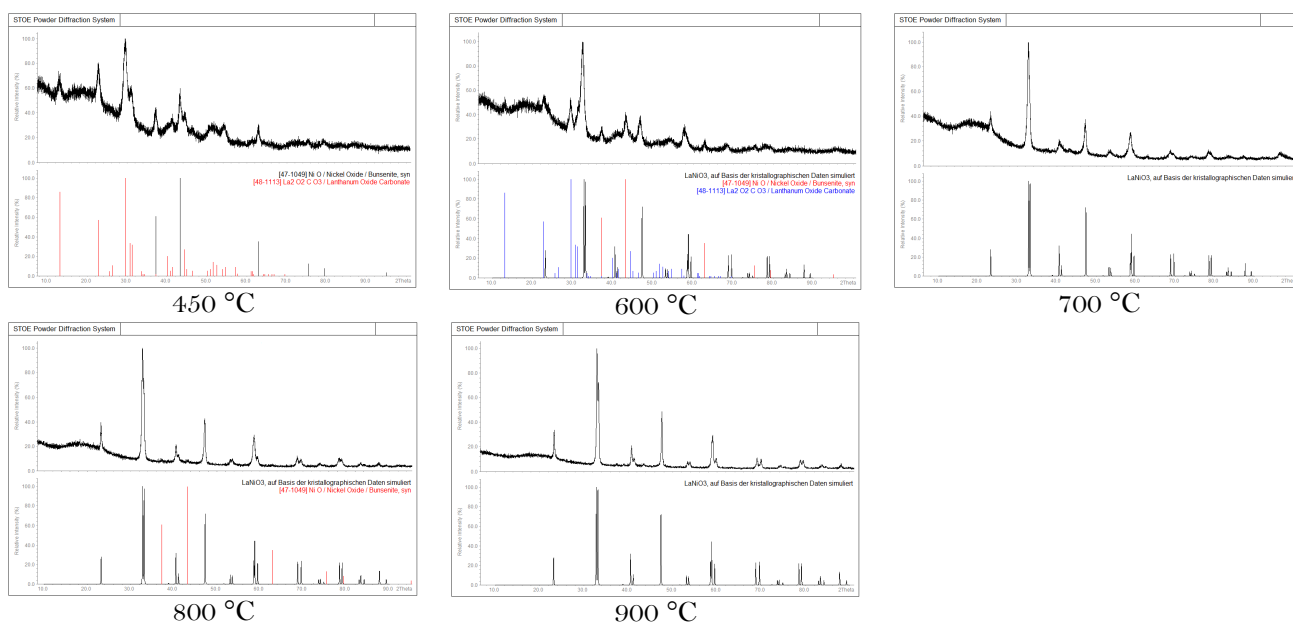
Maximum adsorption pressure: 850 Torr
 Minimum saturation pressure: 750 Torr
 Initial load pressure: 200 Torr
 Pre run time: 5:00 min

A.18: Übersichtsmessungen der Röntgenbeugungsdiagramme von LaNiO_3 -dotiert mit 0,1 wt.% und 0,5 wt.% Ru.

a) 0,1 wt.% Ru

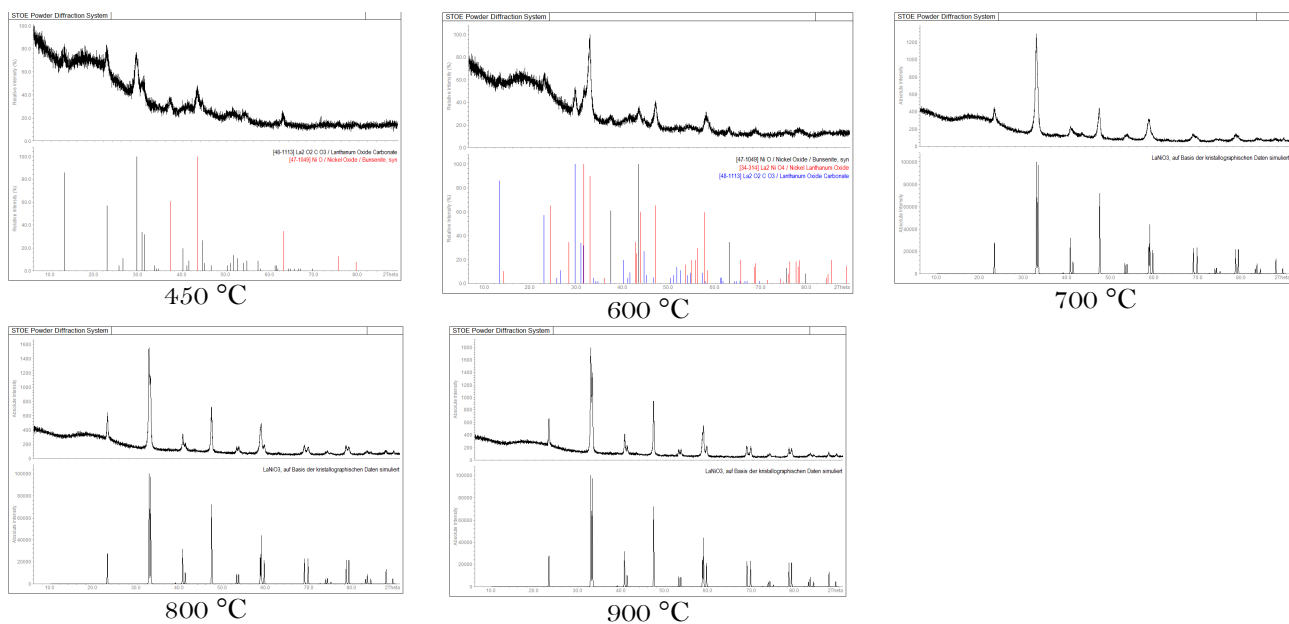


b) 0,5 wt.% Ru

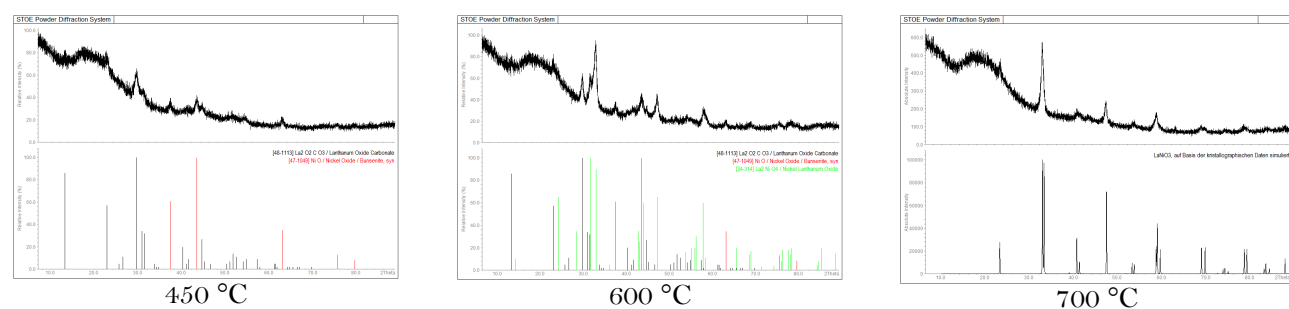


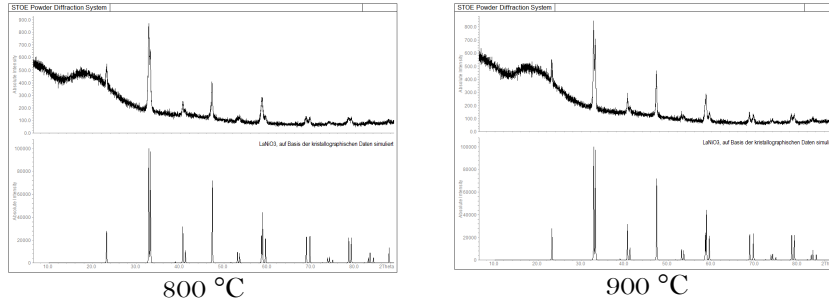
A.19: Übersichtsmessungen der Röntgenbeugungsdiagramme von LaNiO₃-dotiert mit 0,1 wt.% und 0,5 wt.% Rh.

a) 0,1 wt.% Rh

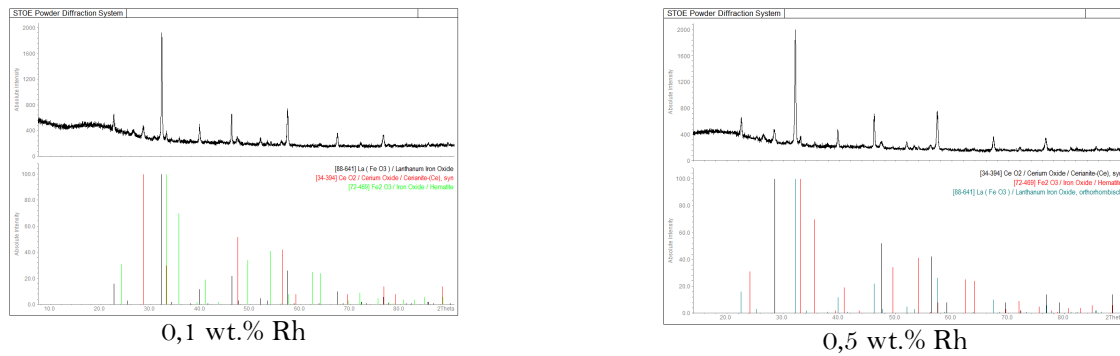


b) 0,5 wt.% Rh

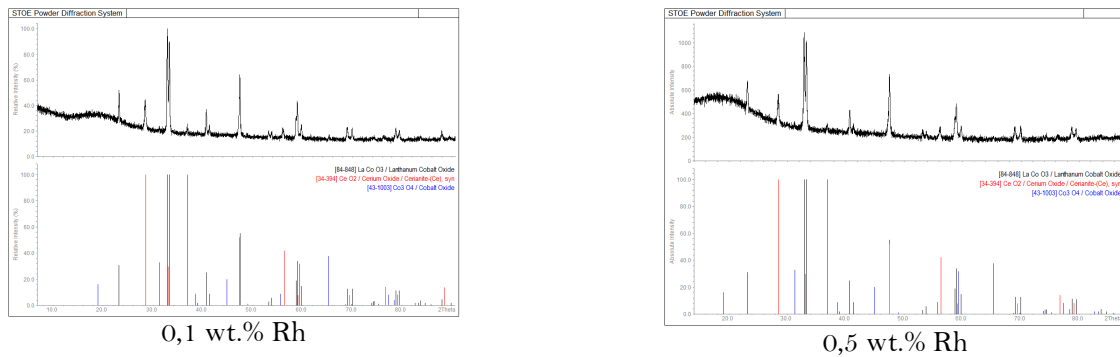




A.20: Übersichtsmessungen der Röntgenbeugungsdiagramme der La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit 0,1 wt. % und 0,5 wt.% R



A.21: Übersichtsmessungen der Röntgenbeugungsdiagramme der La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit 0,1 wt. % und 0,5 wt.% Ru.



A.22: Ausgewählte Reaktionen von Methan für die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung basierend auf Daten aus der Literatur [1-98].

Geschwindigkeitskonstante, $k(T) = AT^n \exp^{(-E_a/RT)}$										
Nr.	Reaktion	Temperatur [K]	A	n	E_a [KJ/mol]	Reaktionsordnung	Trägergas	Kategorie	Quelle	
1.	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow HCO + H \cdot$	1200 - 1800	-	-	-	2	Ar	Theory	[1]	
	$CH_2O + \cdot CH_2 \rightarrow \cdot CH_3 + HCO$	300 - 2500	-	-	-	2	-	Review	[2]	
	Methylene (ground state) + $CH_2O \rightarrow \cdot CH_3 + HCO$	250 - 2500	3.21×10^{-15}	4.21	6.79	2	-	Theory	[3]	
2.	$HCO + H_2O \rightarrow CH_2O + \cdot OH$	300 - 2500	8.54×10^{-13}	1.35	109	2	-	Review	[2]	
3.	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H \cdot + H \cdot$	300 - 2500	-	-	-	2	-	Theory	[4]	
	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H_2$	2150 - 2600	-	-	-	2	Ar	Experiment	[5]	
	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow \text{Other Products} + CO$	298	-	-	-	2	N ₂	Experiment	[6]	
	$O_2 + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H_2O$	1000 - 1800	2.54×10^{-10}	-3.30	11.97	2	Ar	Theory	[7]	
	$HCO + \cdot CH_2 \rightarrow CO + \cdot CH_3$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[2]	
	$H_2C=C=O + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_4 + CO$	298	2.09×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[8]	
	$CO_2 + \cdot CH_2 \rightarrow CH_2O + CO$	298	3.90×10^{-14}	-	-	2	He	Experiment	[9]	
4.	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O \cdot$	300 - 2500	4.2×10^{-12}	-	200	2	-	Review	[2]	
	$CO + O \cdot \rightarrow CO_2$	300 - 2500	1.7×10^{-33}	-	12.55	3	-	Review	[2]	

5.	$\cdot\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	300 - 2000	6.64×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[10]
	$\cdot\text{CH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}$	-	-	-	-	2	-	Experiment	[11]
	$\cdot\text{CH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Other Products} + \text{CO}$	-	-	-	-	2	SF ₆	Experiment	[12]
	$\cdot\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	298	2.51×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[13]
	$\cdot\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \cdot\text{OH}$	298	2.09×10^{-12}	-	-	2	Ar	Experiment	[14]
6.	$\text{CH}_4 + \text{C} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}$	-	-	-	-	2	-	Theory	[15]
7.	$\cdot\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	2500 - 3800	2.16×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[16]
8.	$\cdot\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$	2500 - 3800	3.16×10^{-10}	-	280	2	Ar	Experiment	[16]
	$\cdot\text{CH} + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{NH}$	990 - 1100	3.02×10^{-11}	0.65	10.06	2	-	Theory	[17]
	$\cdot\text{CH} + \text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{C}$	990 - 1100	1.99×10^{-11}	0.68	7.11	2	-	Theory	[17]
	$\cdot\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	300 - 2000	1.31×10^{-10}	-	0.67	2	-	Theory	[18]
	$\cdot\text{CH} + \cdot\text{CH} \rightarrow \text{C} + \cdot\text{CH}_2$	298	0.10	-	-	2	-	Experiment	[19]
9.	$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CNN}$	300	3.09×10^{-33}	-	-	3	Ar	Experiment	[20]
10.	$\cdot\text{CH} + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{NH}$	990 - 1100	3.02×10^{-11}	0.65	10.06	2	-	Theory	[17]
11.	$\cdot\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NCN} + \text{H}$	400 - 3000	4.06×10^{-13}	-	-	2	-	Theory	[21]
12.	$\text{NCN} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{NCO}$	200 - 3000	4.02×10^{-14}	0.42	0.66	2	-	Theory	[22]
	$\text{NCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CNO}$	1000 - 3000	2.19×10^{-14}	0.54	102	2	-	Theory	[23]
13.	$\text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}$	1450 - 2600	1.69×10^{-9}	-	195	2	Ar	Review	[4]
14.	$\text{NH} + \text{NCO} \rightarrow \text{HN}=\text{C}=\text{O} + \text{N}$	1000 - 3000	2.41×10^{-20}	2.21	0.91	2	-	Theory	[24]
	$\text{NCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NCO}$	1000 - 3000	1.15×10^{-13}	0.51	103	2	-	Theory	[23]
	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} \cdot + \text{NCO}$	300 - 2500	1.1×10^{-11}	-	-1.70	2	-	Review	[4]
	$\text{NCCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NCO}$	150 - 2000	5.17×10^{-13}	1.64	4.93	2	-	Theory	[25]
	$\text{NCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CNO}$	1000 - 3000	2.19×10^{-14}	0.54	102	2	-	Theory	[23]
15.	$\text{O}_3 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O} \cdot$	298	7.51×10^{-13}	-	-	2	He	Experiment	[26]
	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} \cdot$	300 - 3000	7.16×10^{-10}	-	93.12	2	O ₃	Review	[27]
16.	$\text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_3$	180 - 1000	9.1×10^{-36}	-	9.64	3	Ar	Review	[28]
	$\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3$	291	7.31×10^{-25}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O} \cdot$	338 - 385	1.11×10^{-11}	-	415	2	O ₃	Experiment	[30]
	$\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_3$	291	3.9×10^{-1}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
	$\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$	291	9.59×10^{-1}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
17.	$\text{O}_2 \rightarrow \text{O} \cdot + \text{O} \cdot$	300 - 2500	1.01×10^{-8}	-1.00	494	2	Ar	Review	[2]
18.	$\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	300 - 568	5.02×10^{-38}	-	-	3	N ₂	Review	[31]
	$\text{O} \cdot + \text{HN}=\text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H} \cdot$	1000 - 2600	5.1×10^{-10}	-0.76	6.44	2	-	Theory	[32]
19.	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} \cdot + \text{O} \cdot$	2740 - 3460	1.88×10^{-33}	-	463	2	-	Experiment	[33]
20.	$\text{CN} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{C} + \text{NO}$	200 - 5000	5.37×10^{-11}	-	114	2	-	Theory	[34]
	$\text{O} \cdot + \text{HN}=\text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NH}$	1000 - 2000	1.48×10^{-10}	-0.23	-4.24	2	N ₂	Experiment	[35]
	$\text{O} \cdot + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$	500 - 2500	7.51×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]
	$\text{O} \cdot + \text{N} \rightarrow \text{NO}$	196 - 327	6.89×10^{-33}	-	-1.12	3	N ₂	Experiment	[37]
	$\cdot\text{N}_3 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	423 - 523	1.0×10^{-11}	-	-	2	N ₃	Experiment	[38]
	$\text{HNO} + \text{O} \cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}$	300 - 2500	5.99×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[39]
	$\text{NH} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{H} \cdot$	250 - 3000	1.16×10^{-10}	-	-	2	-	Review	[40]
	$\text{NH}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	298 - 3000	8.3×10^{-12}	-	-	2	-	Review	[40]
	$\text{NO}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	200 - 2500	6.51×10^{-12}	-	-1.00	2	-	Review	[39]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	973 - 1030	1.66×10^{-13}	-	64.85	2	N ₂ O	Theory	[41]
21.	$\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1400 - 4000	3.01×10^{-10}	-	318	2	-	Review	[42]
	$\text{NCN} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$	200 - 3000	2.26×10^{-11}	0.18	-0.19	2	-	Theory	[22]
	$\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{C}=\text{N}$	-	8.0×10^7	-	-	2	-	-	[43]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2 + \text{NO}$	500 - 2500	1.5×10^{-10}	-	116	2	-	Review	[36]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	973 - 1030	1.66×10^{-13}	-	64.85	2	N ₂ O	Theory	[41]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{NO}$	1000 - 3000	9.93×10^{-12}	-	183	2	-	Experiment	[44]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NH}$	300 - 4000	5.03×10^{-7}	-2.16	155	2	N ₂	Experiment	[45]
	$\cdot\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{HNO}$	1000 - 5000 K	1.01×10^{-17}	4.33	105	2	-	Theory	[46]
	$\cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{NH} + \text{NO}$	-	6.73×10^4	2.00	127	2	-	-	[43]
	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CNN} + \text{NO}$	300 - 3000	1.73×10^{-14}	2.60	15.46	2	Ar	Theory	[47]
	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	220 - 4400	1.79×10^{-11}	-	-0.91	2	-	Review	[48]
	$\text{NO} + \text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HN}=\text{NO}$	80 - 420	4.69×10^{-37}	-	8.73	3	H ₂	Experiment	[49]
	$\text{NO} + \text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{Other Products} + \text{NO}_2$	80 - 420	2.82×10^{-13}	-	8.73	2	He	Experiment	[49]
	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	200 - 350	2.47×10^{-13}	2.20	6.36	2	He	Experiment	[50]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$	440 - 2500	1.91×10^{-10}	-	206	2	N ₂ O	Experiment	[51]
22.	$\text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	226 - 758	8.74×10^{-41}	2.70	-13.30	3	O ₂	Experiment	[52]
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	296	7.09×10^{-20}	-	-	2	N ₂	Experiment	[53]
	$\text{NO} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO}_2$	200 - 2500	4.99×10^{-31}	-2.16	4.40	3	CO ₂	Review	[39]
	$\text{HNO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	298	1.39×10^{-20}	-	-	2	HNO ₃	Experiment	[54]
	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$	232 - 1270	3.5×10^{-12}	-	-2.00	2	-	Review	[55]
	$\text{CO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}_2$	3000	5.0×10^{-15}	-	-	2	Ne	Experiment	[56]
	$\text{NCO} + \text{HCNO} \rightarrow \text{HCN} + \text{CO} + \text{NO}$	-	-	-	-	2	-	Theory	[57]
	$\text{N} + \text{NCO} \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$	1400 - 2000	1.66×10^{-12}	-	-	2	Ar	Theory	[58]
	$\text{O} \cdot + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$	500 - 2500	7.51×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]

	HNO + NCO → HN=C=O + NO	500 - 2500	3.01x10 ⁻¹¹	-	-	2	-	Review	[36]
	NO ₂ + NCO → CO + NO + NO	623 - 773	1.66x10 ⁻¹¹	-	-3.34	2	Ar	Theory	[59]
	N ₂ O + NCO → CO + N ₂ + NO	500 - 2500	1.5x10 ⁻¹⁰	-	116	2	-	Review	[36]
	O ₂ + NCO → CO ₂ + NO	298	1.32x10 ⁻¹²	-	-	2	Ar	Experiment	[60]
	·OH + NCO → HCO + NO	298 - 1500	-	-	-	2	-	Theory	[61]
	·OH + NCO → CO + NO + H·	298 - 1500	-	-	-	2	-	Theory	[61]
24.	NO + O· → O ₂ + N	450 - 5000	1.58x10 ⁻¹²	1.00	164	2	N ₂	Review	[62]
	NO + H· → ·OH + N	1500 - 4500	3.6x10 ⁻¹⁰	-	207	2	-	Review	[42]
	NO + C ₂ → C ₂ O + N	3150 - 3950	3.01x10 ⁻¹	-	-	2	Ar	Experiment	[63]
	NO → O· + N	2400 - 7500	4.0x10 ⁻⁹	-	620	2	CO ₂	Review	[39]
	C + NO → CO + N	200 - 5000	3.49x10 ⁻¹¹	-0.02	-	2	-	Theory	[34]
	·CH + NO → HCO + N	298	1.33x10 ⁻¹¹	-	-	2	He	Experiment	[64]
	CN + NO → N + NCO	500 - 2500	1.6x10 ⁻¹⁰	-	176	2	-	Review	[36]
25.	N ₂ + O· → NO + N	1400 - 4000	3.01x10 ⁻¹⁰	-	318	2	-	Review	[65]
	N ₂ + H· → NH + N	1700 - 3000	8.6x10 ⁻¹¹	0.50	594	2	Ar	Theory	[66]
	N ₂ → N + N	1102 - 1105	9.86x10 ⁻⁵	-3.33	940	2	Ar	Experiment	[67]
	C + N ₂ → CN + N	2000 - 5000	8.7x10 ⁻¹¹	-	188	2	-	Review	[65]
	·CH + N ₂ → HCN + N	1000 - 4000	1.99x10 ⁻¹³	1.42	86.47	2	-	Experiment	[68]
26.	N ₂ + O· → NO + N	1400 - 4000	3.01x10 ⁻¹⁰	-	318	2	-	Review	[65]
	N ₂ + NHOH → H ₂ + N ₂ + NO	-	-	-	-	2	-	Theory	[69]
	·OH + N ₂ → NO + NH	2800	1.66x10 ⁻¹⁸	-	-	2	N ₂	Theory	[70]
27.	HNO + NCO → HN=C=O + NO	500 - 2500	3.01x10 ⁻¹¹	-	-	2	-	Review	[36]
28.	NH ₂ + O· → H· + HNO	298 - 3000	7.47x10 ⁻¹¹	-	-	2	-	Review	[40]
	O ₂ + NH ₂ → ·OH + HNO	200 - 1900	2.72x10 ⁻¹³	-0.39	151	2	-	Experiment	[71]
	HO ₂ + NH ₂ → H ₂ O + ·NOH	300 - 2000	1.36x10 ⁻¹⁵	0.64	3.39	2	N ₂	Experiment	[72]
	HO ₂ + NH ₂ → H ₂ O + HNO	300 - 2000	1.6x10 ⁻¹¹	-1.12	2.96	2	N ₂	Experiment	[72]
29.	H ₂ + N → NH ₂	564 - 796	1.0x10 ⁻²⁶	-	-	3	N ₂	Experiment	[73]
	H ₂ + N → NH ₂	298	1.94x10 ⁻²⁰	-	-	2	N ₂	Experiment	[74]
	H ₂ + NH → H· + NH ₂	833 - 1432	3.5x10 ⁻¹¹	-	64.50	2	-	Experiment	[75]
30.	H· + ·CH ₂ → H ₂ + ·CH	300 - 3000	1.0x10 ⁻¹¹	-	-7.48	2	-	Review	[4]
	H· + HN=N → H ₂ + N ₂	1000 - 2000	1.66x10 ⁻¹²	-	-	2	N ₂	Experiment	[76]
	H· + HNO → H ₂ + NO	298 - 2000	3.01x10 ⁻¹¹	-	4.16	2	-	Review	[39]
31.	H ₂ + O ₂ → H ₂ O + O·	298 - 1000	4.15x10 ⁻¹¹	0.51	295	2	-	Theory	[77]
	CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O	-	-	-	-	-	H ₂	Theory	[78]
	H ₂ + N ₂ O → N ₂ + H ₂ O	1700 - 3000	5.73x10 ⁻¹²	0.50	-	-	Ar	Theory	[66]
32.	CH ₄ + N → HCN + H ₂ + H·	298	1.6x10 ⁻¹⁶	-	-	2	N ₂	Experiment	[79]
	CH ₄ + H· → H ₂ + ·CH ₃	350 - 2000	1.05x10 ⁻¹⁰	-	52.71	2	N ₂	Review	[80]
	CH ₄ + C → H ₂ + CH ₂ =C	-	-	-	-	2	-	Theory	[15]
	CH ₄ + ·CH ₃ → H ₂ + ·C ₂ H ₅	1950 - 2770	1.66x10 ⁻¹¹	-	96.45	2	Ar	Theory	[81]
33.	CH ₄ + N → HCN + H ₂ + H·	298	1.6x10 ⁻¹⁶	-	-	2	N ₂	Experiment	[79]
	CH ₄ + H· → ·CH ₃ + H·	980 - 1120	3.00	-	30.11	2	-	Experiment	[82]
	CH ₄ + O ₂ → CH ₃ O ₂ · + H·	273 - 2000	4.01x10 ⁻¹²	1.96	365	2	-	Theory	[83]
	CH ₄ + ·CH → C ₂ H ₄ + H·	298	1.99x10 ⁻¹²	-	-	2	Ar	Experiment	[84]
	CH ₄ + ·CH ₃ → C ₂ H ₆ + H·	1950 - 2770	1.33x10 ⁻¹⁰	-	167	2	Ar	Theory	[81]
	CH ₄ → ·CH ₃ + H·	300 - 2500	1.25	-3.73	446	2	CH ₄	Experiment	[85]
34.	O(¹ D) + CH ₄ → CH ₂ (aA ₁) + H ₂ O	-	1.97x10 ⁻⁴	-	-	2	-	Theory	[86]
35.	CH ₄ + ·CH ₂ → ·CH ₃ + ·CH ₃	300 - 2500	3.01x10 ⁻¹⁹	-	-	2	-	Review	[2]
	CH ₄ + O· → ·CH ₃ + ·OH	300 - 2500	8.32x10 ⁻¹²	1.56	35.50	2	-	Review	[4]
	CH ₄ + C → ·CH ₃ + ·CH	-	-	-	-	2	-	Theory	[15]
	CH ₄ → ·CH ₃ + H·	300 - 2500	3.72x10 ⁻¹⁵	-	434	1	N ₂	Review	[2]
	CN + CH ₄ → HCN + ·CH ₃	290 - 1500	5.11x10 ⁻¹³	2.64	-1.25	2	-	Review	[65]
36.	·CH ₃ + C ₂ H ₃ → CH ₄ + C ₂ H ₂	300 - 2500	6.51x10 ⁻¹³	-	-	2	-	Review	[2]
	CO + ·CH ₃ → C ₂ H ₂ + ·OH	1500 - 1900	6.31x10 ⁻¹¹	-	253	2	Ar	Theory	[87]
37.	·CH ₃ + ·CH ₂ → C ₂ H ₄ + H·	300 - 3000	7.01x10 ⁻¹¹	-	-	2	-	Review	[4]
	·CH ₃ + ·CH ₃ → C ₂ H ₄ + H ₂	1500 - 2500	1.66x10 ⁻⁸	-	134	2	-	Review	[10]
	·C ₂ H ₅ + ·CH ₃ → CH ₄ + C ₂ H ₄	300 - 2500	1.88x10 ⁻¹²	-0.50	-	2	N ₂	Review	[2]
38.	·CH ₃ + CH ₃ CO → C ₂ H ₆ + CO	298	3.8x10 ⁻¹	-	-	2	Ar	Experiment	[88]
	·CH ₃ + ·CH ₃ → C ₂ H ₆	300 - 2500	4.38x10 ⁻¹¹	-0.64	-	2	N ₂	Review	[2]
	C ₂ H ₆ + ·CH ₃ → C ₂ H ₆ + ·CH ₃	-	-	-	-	2	-	Theory	[89]
	CH ₄ + ·CH ₃ → C ₂ H ₆ + H·	1300 - 1600	4.95x10 ⁻¹³	1.00	188	2	-	Theory	[90]
39.	C ₂ H ₆ + ·CH → CH ₃ CH=CH ₂ + H·	298	3.00x10 ⁻¹¹	-	-	2	-	Experiment	[91]
	C ₂ H ₆ + ·CH ₂ CH=CH ₂ → CH ₃ CH=CH ₂ + ·C ₂ H ₅	300 - 2500	5.71x10 ⁻¹⁴	3.30	83.06	2	-	Review	[92]
	C ₂ H ₆ + ·CH ₂ → C ₃ H ₈	298	-	-	-	2	H ₂ C=C=O	Experiment	[93]
	C ₂ H ₆ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + ·C ₂ H ₅	300 - 2500	1.19x10 ⁻¹⁵	3.82	37.83	2	-	Review	[94]
	C ₂ H ₆ + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + ·C ₂ H ₅	300 - 2500	3.45x10 ⁻¹⁴	4.20	36.50	2	-	Review	[94]
40.	CH ₃ CH=CH ₂ + iso-C ₄ H ₉ → iso-C ₄ H ₁₀ + ·CH ₂ CH=CH ₂	300 - 2500	1.69x10 ⁻¹⁵	3.50	27.77	2	-	Review	[92]
	CH ₃ CH=CH ₂ + tert-C ₄ H ₉ → iso-C ₄ H ₁₀ + ·CH ₂ CH=CH ₂	300 - 2500	6.64x10 ⁻¹⁷	4.90	33.26	2	-	Review	[92]
	C ₃ H ₈ + ·CH ₂ → n-C ₄ H ₁₀	304	4.42x10 ⁻¹²	-	-	2	-	Experiment	[95]



41.	$C_3H_8 + \cdot CH_2 \rightarrow iso-C_4H_{10}$	298	4.3×10^{-1}	-	-	2	$H_2C=C=O$	Experiment	[96]
	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H \cdot + H \cdot$	300 - 3000	8.99×10^{-1}	-	-	2	-	Theory	[4]
	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	298	5.3×10^{-11}	-	-	2	He	Experiment	[97]
	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow \text{Other Products} + C_2H_2$	195	-	-	-	-	Ar	Theory	[98]
	$C_2H_3 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH_3$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[2]
42.	$\cdot C_2H + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	3	-	Review	[2]
	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	300 - 2500	5.0×10^{-13}	-	163	2	-	Review	[2]
	$C_2H_2 + n-C_3H_7 \rightarrow \text{Other Products} + C_2H_4$	300 - 2500	1.2×10^{-12}	-	37.66	2	-	Review	[2]

A.23: Ausgewählte Reaktionen von Propan für die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung basierend auf Daten aus der Literatur [1-78, 86, 94, 97-110].

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante, $k(T) = AT^n \exp(-E_a/RT)$					Tränergas	Kategorie	Quelle
		Temperatur [K]	A	n	E_a [KJ/mol]	Reaktionsordnung			
1.	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow HCO + H \cdot$	1200 - 1800	-	-	-	2	Ar	Theory	[1]
	$CH_2O + \cdot CH_2 \rightarrow \cdot CH_3 + HCO$	300 - 2500	-	-	-	2	-	Review	[2]
	Methylene (ground state) + $CH_2O \rightarrow \cdot CH_3 + HCO$	250 - 2500	3.21×10^{-15}	4.21	6.79	2	-	Theory	[3]
2.	$HCO + H_2O \rightarrow CH_2O + \cdot OH$	300 - 2500	8.54×10^{-13}	1.35	109	2	-	Review	[2]
3.	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H \cdot + H \cdot$	300 - 2500	-	-	-	2	-	Theory	[4]
	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H_2$	2150 - 2600	-	-	-	2	Ar	Experiment	[5]
	$O \cdot + \cdot CH_2 \rightarrow \text{Other Products} + CO$	298	-	-	-	2	N ₂	Experiment	[6]
	$O_2 + \cdot CH_2 \rightarrow CO + H_2O$	1000 - 1800	2.54×10^{-10}	-3.30	11.97	2	Ar	Theory	[7]
	$HCO + \cdot CH_2 \rightarrow CO + \cdot CH_3$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[2]
	$H_2C=C=O + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_4 + CO$	298	2.09×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[8]
4.	$CO_2 + \cdot CH_2 \rightarrow CH_2O + CO$	298	3.90×10^{-14}	-	-	2	He	Experiment	[9]
	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O \cdot$	300 - 2500	4.2×10^{-12}	-	200	2	-	Review	[2]
	$CO + O \cdot \rightarrow CO_2$	300 - 2500	1.7×10^{-33}	-	12.55	3	-	Review	[2]
5.	$\cdot CH + O \cdot \rightarrow CO + H \cdot$	300 - 2000	6.64×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[10]
	$\cdot CH + NO_2 \rightarrow CO + HNO$	-	-	-	-	2	-	Experiment	[11]
	$\cdot CH + NO_2 \rightarrow \text{Other Products} + CO$	-	-	-	-	2	SF ₆	Experiment	[12]
	$\cdot CH + NO \rightarrow CO + NH$	298	2.51×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[13]
	$\cdot CH + O_2 \rightarrow CO + \cdot OH$	298	2.09×10^{-12}	-	-	2	Ar	Experiment	[14]
	$\cdot CH_2 \rightarrow H_2 + C$	2500 - 3800	2.16×10^{-10}	-	-	2	Ar	Experiment	[16]
7.	$\cdot CH \rightarrow C + H \cdot$	2500 - 3800	3.16×10^{-10}	-	280	2	Ar	Experiment	[16]
	$\cdot CH + N \rightarrow C + NH$	990 - 1100	3.02×10^{-11}	0.65	10.06	2	-	Theory	[17]
	$\cdot CH + O \cdot \rightarrow \cdot OH + C$	990 - 1100	1.99×10^{-11}	0.68	7.11	2	-	Theory	[17]
	$\cdot CH + H \cdot \rightarrow H_2 + C$	300 - 2000	1.31×10^{-10}	-	0.67	2	-	Theory	[18]
	$\cdot CH + \cdot CH \rightarrow C + \cdot CH_2$	298	0.10	-	-	2	-	Experiment	[19]
8.	$C + N_2 \rightarrow CNN$	300	3.09×10^{-33}	-	-	3	Ar	Experiment	[20]
9.	$\cdot CH + N \rightarrow C + NH$	990 - 1100	3.02×10^{-11}	0.65	10.06	2	-	Theory	[17]
10.	$\cdot CH + N_2 \rightarrow NCN + H \cdot$	400 - 3000	4.06×10^{-13}	-	-	2	-	Theory	[21]
11.	$NCN + O \cdot \rightarrow N + NCO$	200 - 3000	4.02×10^{-14}	0.42	0.66	2	-	Theory	[22]
	$NCN + O_2 \rightarrow NO + CNO$	1000 - 3000	2.19×10^{-14}	0.54	102	2	-	Theory	[23]
	$NCO \rightarrow CO + N$	1450 - 2600	1.69×10^{-9}	-	195	2	Ar	Review	[4]
13.	$NH + NCO \rightarrow HN=C=O + N$	1000 - 3000	2.41×10^{-20}	2.21	0.91	2	-	Theory	[24]
	$NCN + O_2 \rightarrow NO + NCO$	1000 - 3000	1.15×10^{-13}	0.51	103	2	-	Theory	[23]
	$CN + O_2 \rightarrow O \cdot + NCO$	300 - 2500	1.1×10^{-11}	-	-1.70	2	-	Review	[4]
	$NCCO + O_2 \rightarrow CO_2 + NCO$	150 - 2000	5.17×10^{-13}	1.64	4.93	2	-	Theory	[25]
	$NCN + O_2 \rightarrow NO + CNO$	1000 - 3000	2.19×10^{-14}	0.54	102	2	-	Theory	[23]
14.	$O_3 + H \cdot \rightarrow HO_2 + O \cdot$	298	7.51×10^{-13}	-	-	2	He	Experiment	[26]
	$O_3 \rightarrow O_2 + O \cdot$	300 - 3000	7.16×10^{-10}	-	93.12	2	O ₃	Review	[27]
	$O_2 + O \cdot \rightarrow O_3$	180 - 1000	9.1×10^{-36}	-	9.64	3	Ar	Review	[28]
15.	$O_2 + O_2 + O \cdot \rightarrow O_2 + O_3$	291	7.31×10^{-25}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
	$O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O \cdot$	338 - 385	1.11×10^{-11}	-	415	2	O ₃	Experiment	[30]
	$N_2 + O_2 + O \cdot \rightarrow N_2 + O_3$	291	3.9×10^{-1}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
	$CO_2 + O_2 + O \cdot \rightarrow CO_2 + O_3$	291	9.59×10^{-1}	-	-	3	O ₃	Experiment	[29]
16.	$O_2 \rightarrow O \cdot + O \cdot$	300 - 2500	1.01×10^{-8}	-1.00	494	2	Ar	Review	[2]
17.	$N_2 + O \cdot \rightarrow N_2O$	300 - 568	5.02×10^{-38}	-	-	3	N ₂	Review	[31]
	$O \cdot + HN=N \rightarrow N_2O + H \cdot$	1000 - 2600	5.1×10^{-10}	-0.76	6.44	2	-	Theory	[32]
	$N_2 + O_2 \rightarrow N_2 + O \cdot + O \cdot$	2740 - 3460	1.88×10^{-33}	-	463	2	-	Experiment	[33]
19.	$CN + O \cdot \rightarrow C + NO$	200 - 5000	5.37×10^{-11}	-	114	2	-	Theory	[34]
	$O \cdot + HN=N \rightarrow NO + NH$	1000 - 2000	1.48×10^{-10}	-0.23	-4.24	2	N ₂	Experiment	[35]
	$O \cdot + NCO \rightarrow CO + NO$	500 - 2500	7.51×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]
	$O \cdot + N \rightarrow NO$	196 - 327	6.89×10^{-33}	-	-1.12	3	N ₂	Experiment	[37]
	$\cdot N_3 + O \cdot \rightarrow N_2 + NO$	423 - 523	1.0×10^{-11}	-	-	2	N ₃	Experiment	[38]
	$HNO + O \cdot \rightarrow \cdot OH + NO$	300 - 2500	5.99×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[39]
	$NH + O \cdot \rightarrow NO + H \cdot$	250 - 3000	1.16×10^{-10}	-	-	2	-	Review	[40]

	$\text{NH}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	298 - 3000	8.3×10^{-12}	-	-	2	-	Review	[40]
	$\text{NO}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	200 - 2500	6.51×10^{-12}	-	-1.00	2	-	Review	[39]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	973 - 1030	1.66×10^{-13}	-	64.85	2	N_2O	Theory	[41]
	$\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1400 - 4000	3.01×10^{-10}	-	318	2	-	Review	[42]
	$\text{NCN} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$	200 - 3000	2.26×10^{-11}	0.18	-0.19	2	-	Theory	[22]
	$\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{C}=\text{N}$	-	8.0×10^7	-	-	2	-	-	[43]
20.	$\text{N}_2\text{O} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2 + \text{NO}$	500 - 2500	1.5×10^{-10}	-	116	2	-	Review	[36]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	973 - 1030	1.66×10^{-13}	-	64.85	2	N_2O	Theory	[41]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{N} \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{NO}$	1000 - 3000	9.93×10^{-12}	-	183	2	-	Experiment	[44]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{NH}$	300 - 4000	5.03×10^{-7}	-2.16	155	2	N_2	Experiment	[45]
	$\cdot\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{HNO}$	1000 - 5000	1.01×10^{-17}	4.33	105	2	-	Theory	[46]
	$\cdot\text{CH}_3 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{NH} + \text{NO}$	-	6.73×10^4	2.00	127	2	-	-	[43]
	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CNN} + \text{NO}$	300 - 3000	1.73×10^{-14}	2.60	15.46	2	Ar	Theory	[47]
21.	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	220 - 4400	1.79×10^{-11}	-	-0.91	2	-	Review	[48]
	$\text{NO} + \text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HN}=\text{NO}$	80 - 420	4.69×10^{-37}	-	8.73	2	H_2	Experiment	[49]
	$\text{NO} + \text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{Other Products} + \text{NO}_2$	80 - 420	2.82×10^{-13}	-	8.73	2	He	Experiment	[49]
	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	200 - 350	2.47×10^{-13}	2.20	6.36	2	He	Experiment	[50]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$	440 - 2500	1.91×10^{-10}	-	206	2	N_2O	Experiment	[51]
	$\text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	226 - 758	8.74×10^{-41}	2.70	-13.30	2	O_2	Experiment	[52]
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	296	7.09×10^{-20}	-	-	2	N_2	Experiment	[53]
	$\text{NO} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO}_2$	200 - 2500	4.99×10^{-31}	-2.16	4.40	3	CO_2	Review	[39]
	$\text{HNO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	298	1.39×10^{-20}	-	-	2	HNO_3	Experiment	[54]
	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$	232 - 1270	3.5×10^{-12}	-	-2.00	2	-	Review	[55]
	$\text{CO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}_2$	3000	5.0×10^{-15}	-	-	2	Ne	Experiment	[56]
22.	$\text{NCO} + \text{HCNO} \rightarrow \text{HCN} + \text{CO} + \text{NO}$	-	-	-	-	2	-	Theory	[57]
	$\text{N} + \text{NCO} \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$	1400 - 2000	1.66×10^{-12}	-	-	2	Ar	Theory	[58]
	$\text{O} \cdot + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$	500 - 2500	7.51×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]
	$\text{HNO} + \text{NCO} \rightarrow \text{HN}=\text{C}=\text{O} + \text{NO}$	500 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]
	$\text{NO}_2 + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO} + \text{NO}$	623 - 773	1.66×10^{-11}	-	-3.34	2	Ar	Theory	[59]
	$\text{N}_2\text{O} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2 + \text{NO}$	500 - 2500	1.5×10^{-10}	-	116	2	-	Review	[36]
	$\text{O}_2 + \text{NCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$	298	1.32×10^{-12}	-	-	2	Ar	Experiment	[60]
	$\cdot\text{OH} + \text{NCO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NO}$	298 - 1500	-	-	-	2	-	Theory	[61]
	$\cdot\text{OH} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO} + \text{H} \cdot$	298 - 1500	-	-	-	2	-	Theory	[61]
23.	$\text{NO} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	450 - 5000	1.58×10^{-12}	1.00	164	2	N_2	Review	[62]
	$\text{NO} + \text{H} \cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{N}$	1500 - 4500	3.6×10^{-10}	-	207	2	-	Review	[42]
	$\text{NO} + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{N}$	3150 - 3950	3.01×10^{-1}	-	-	2	Ar	Experiment	[63]
	$\text{NO} \rightarrow \text{O} \cdot + \text{N}$	2400 - 7500	4.0×10^{-9}	-	620	2	CO_2	Review	[39]
	$\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}$	200 - 5000	3.49×10^{-11}	-0.02	-	2	-	Theory	[34]
	$\cdot\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{HCO} + \text{N}$	298	1.33×10^{-11}	-	-	2	He	Experiment	[64]
	$\text{CN} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{NCO}$	500 - 2500	1.6×10^{-10}	-	176	2	-	Review	[36]
24.	$\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1400 - 4000	3.01×10^{-10}	-	318	2	-	Review	[65]
	$\text{N}_2 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{NH} + \text{N}$	1700 - 3000	8.6×10^{-11}	0.50	594	2	Ar	Theory	[66]
	$\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}$	1102 - 1105	9.86×10^{-5}	-3.33	940	2	Ar	Experiment	[67]
	$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{N}$	2000 - 5000	8.7×10^{-11}	-	188	2	-	Review	[65]
	$\cdot\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$	1000 - 4000	1.99×10^{-13}	1.42	86.47	2	-	Experiment	[68]
25.	$\text{N}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	1400 - 4000	3.01×10^{-10}	-	318	2	-	Review	[65]
	$\text{N}_2 + \text{NHOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}$	-	-	-	-	2	-	Theory	[69]
	$\cdot\text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NH}$	2800	1.66×10^{-18}	-	-	2	N_2	Theory	[70]
26.	$\text{HNO} + \text{NCO} \rightarrow \text{HN}=\text{C}=\text{O} + \text{NO}$	500 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[36]
27.	$\text{NH}_2 + \text{O} \cdot \rightarrow \text{H} \cdot + \text{HNO}$	298 - 3000	7.47×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[40]
	$\text{O}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HNO}$	200 - 1900	2.72×10^{-13}	-0.39	151	2	-	Experiment	[71]
	$\text{HO}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{NOH}$	300 - 2000	1.36×10^{-15}	0.64	3.39	2	N_2	Experiment	[72]
	$\text{HO}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}$	300 - 2000	1.6×10^{-11}	-1.12	2.96	2	N_2	Experiment	[72]
28.	$\text{H}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NH}_2$	564 - 796	1.0×10^{-26}	-	-	3	N_2	Experiment	[73]
	$\text{H}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NH}_2$	298	1.94×10^{-20}	-	-	2	N_2	Experiment	[74]
	$\text{H}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{NH}_2$	833 - 1432	3.5×10^{-11}	-	64.50	2	-	Experiment	[75]
29.	$\text{H} \cdot + \cdot\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}$	300 - 3000	1.0×10^{-11}	-	-7.48	2	-	Review	[4]
	$\text{H} \cdot + \text{HN}=\text{N} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	1000 - 2000	1.66×10^{-12}	-	-	2	N_2	Experiment	[76]
	$\text{H} \cdot + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	298 - 2000	3.01×10^{-11}	-	4.16	2	-	Review	[39]
30.	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$	298 - 1000	4.15×10^{-11}	0.51	295	2	-	Theory	[77]
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	H_2	Theory	[78]
	$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1700 - 3000	5.73×10^{-12}	0.50	-	-	Ar	Theory	[66]
31.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \cdot\text{CH} \rightarrow \text{Products} + \text{H} \cdot$	300	1.9×10^{-1}	-	-	2	-	Experiment	[99]
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \cdot$	300 - 2500	1.58×10^{-16}	-	408	1	-	Experiment	[100]
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \cdot$	300 - 2500	6.31×10^{-15}	-	397	1	-	Experiment	[100]
32.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7$	298 - 2500	4.23×10^{-12}	2.54	28.27	2	-	Review	[94]
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7$	298 - 2500	1.88×10^{-12}	2.40	18.71	2	-	Review	[94]
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{Other Products} + \text{H}_2$	300 - 1000	3.49×10^{-10}	-	36.50	2	-	Review	[10]
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot$	3392	8.71×10^{10}	-	-	1	-	Theory	[101]
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot$	3392	3.82×10^5	-	-	1	-	Theory	[101]
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \cdot$	3392	3.38×10^{10}	-	-	1	-	Theory	[101]

33.	$C_3H_6 + \cdot CH_2CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH=CH_2 + n-C_3H_7$	300 - 2500	5.71×10^{-14}	3.30	83.06	2	-	Review	[102]
	$C_3H_6 + \cdot CH_2CH=CH_2 \rightarrow CH_3CH=CH_2 + iso-C_3H_7$	300 - 2500	1.91×10^{-14}	3.30	75.99	2	-	Review	[102]
	$C_3H_6 \rightarrow H_2 + (CH_3)_2C$	3392	8.71×10^{10}	-	-	1	-	Theory	[101]
	$C_3H_6 \rightarrow H_2 + \cdot CH_2CH_2CH_2\cdot$	3392	3.82×10^5	-	-	1	-	Theory	[101]
	$C_3H_6 \rightarrow H_2 + CH_3CH_2CH$	3392	3.28×10^{10}	-	-	1	-	Theory	[101]
34.	$C_3H_6 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7$	300 - 2500	1.61×10^{-15}	3.65	29.93	2	-	Review	[94]
	$C_3H_6 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_4 + iso-C_3H_7$	300 - 2500	9.1×10^{-16}	3.46	22.95	2	-	Review	[94]
	$C_3H_6 + \cdot CH_3 \rightarrow \text{Other Products} + CH_4$	783 - 833	6.18×10^{-12}	-	66.52	2	-	Experiment	[103]
35.	$CH_3CH=CH_2 + \cdot C_2H \rightarrow C_2H_2 + CH_2=C(\cdot)CH_3$	300 - 2500	2.01×10^{-12}	-	-	2	-	Review	[102]
	$CH_3CH=CH_2 + \cdot C_2H \rightarrow C_2H_2 + CH_3CH=CH$	300 - 2500	2.01×10^{-12}	-	-	2	-	Review	[102]
	$CH_3CH=CH_2 + \cdot C_2H \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH_2CH=CH_2$	300 - 2500	5.99×10^{-12}	-	-	2	-	Review	[102]
	$CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	1200 - 1800	3.5×10^{12}	-	293	1	-	Theory	[104]
	$CH_3CH=CH_2 + \cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + \cdot CH_2CH=CH_2$	300 - 2500	1.69×10^{-15}	3.50	27.77	2	-	Review	[102]
37.	$C_2H_6 + \cdot CH \rightarrow C_2H_4 + \cdot CH_3$	298	1.3×10^{-10}	-	-	2	-	Experiment	[105]
	$C_2H_6 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + \cdot C_2H_5$	300 - 2500	1.46×10^{-13}	3.30	43.90	2	-	Review	[2]
	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	873 - 973	1.32×10^{15}	-	306	1	-	Experiment	[106]
38.	$CH_3CH=CH_2 + N \rightarrow C_2H_4 + HCN + H\cdot$	338 - 697	2.49×10^{-13}	-	6.90	2	N ₂	Experiment	[107]
	$CH_3CH=CH_2 + H\cdot \rightarrow C_2H_4 + \cdot CH_3$	1070 - 1170	7.51×10^{-12}	-	-	2	CH ₃ CH=CH ₂	Experiment	[108]
	$CH_3CH=CH_2 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_2=C(\cdot)CH_3$	300 - 2500	3.8×10^{-1}	-	20.87	2	-	Theory	[102]
	$CH_3CH=CH_2 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3CH=CH$	300 - 2500	6.1×10^{-1}	-	25.86	2	-	Theory	[102]
	$CH_3CH=CH_2 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + \cdot CH_2CH=CH_2$	300 - 2500	1.68×10^{-15}	3.50	19.62	2	-	Theory	[102]
39.	$C_2H_4 + \cdot C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_3$	298	5.5×10^{-1}	-	-	2	C ₂ H ₄	Experiment	[109]
	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	523 - 773	3.98×10^{15}	-	425	1	-	Theory	[110]
40.	$C_2H_2 + n-C_3H_7 \rightarrow \text{Other Products} + C_2H_4$	300 - 2500	1.2×10^{-12}	-	37.66	2	-	Review	[94]
	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	300 - 2500	5.0×10^{-13}	-	163	2	-	Review	[2]
41.	$CH_4 + C \rightarrow H_2 + CH_2=C$	-	-	-	-	2	-	Theory	[15]
	$CH_4 + C \rightarrow H_2 + CH_2=C$	-	-	-	-	2	-	Theory	[15]
	$CH_4 + \cdot C_2H \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH_3$	300 - 2500	3.01×10^{-12}	-	2.08	2	-	Review	[2]
42.	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_2(aA_1) + H_2O$	-	1.97×10^{-4}	-	-	2	-	Theory	[86]
43.	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H\cdot + H\cdot$	300 - 3000	8.99×10^{-1}	-	-	2	-	Theory	[4]
	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	298	5.3×10^{-11}	-	-	2	He	Experiment	[97]
	$\cdot CH_2 + \cdot CH_2 \rightarrow \text{Other Products} + C_2H_2$	195	-	-	-	-	Ar	Theory	[98]
	$C_2H_3 + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH_3$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	2	-	Review	[2]
	$\cdot C_2H + \cdot CH_2 \rightarrow C_2H_2 + \cdot CH$	300 - 2500	3.01×10^{-11}	-	-	3	-	Review	[2]

A.24: Literaturquellen zum Anhang A.22 und A.23.

- [1] T. Tsuboi, K. Hashimoto, *Combust. Flame* 1981, 42, 61-76.
- [2] W. Tsang, R.F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1986, 15, 1087-1279.
- [3] C.Y. Wang, Y. Zhang, S.W. Zhang, Q.S. Li, *Theor. Chem. Acc.* 2006, 115, 205-211.
- [4] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1992, 21, 411-429.
- [5] P. Frank, K.A. Bhaskaran, Th. Just, *Symp. Int. Combust. Proc.* 1988, 21, 885-893.
- [6] I.T.N Jones, K.D Bayes, *Symp. Int. Combust. Proc.* 1973, 14, 277-284.
- [7] Ch. Dombrowsky, H.Gg. Wagner, *Phys. Chem.* 1992, 96, 1048-1055.
- [8] C.E. Canosa-Mas, H.M. Frey, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1984, 80, 561-578.
- [9] A.H. Laufer, A.M. Bass, *Chem. Phys. Lett.* 1977, 46, 151-155.
- [10] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY Book Chapter 1984.
- [11] L. Ren, F. Kong, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 9499-9501.
- [12] K.T. Rim, J.F. Hershberger, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 4592-4595.
- [13] D.A. Lichtin, M.R. Berman, M.C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 1984, 108, 18-24.
- [14] J.A. Duncanson, W.A. Guillory, *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 4958-4962.
- [15] G.-S. Kim, T.L. Nguyen, A.M. Mebel, S.H. Lin, M.T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 1788-1796.
- [16] A.J. Dean, R.K. Hanson, *J. Chem. Kinet.* 1992, 24, 517-532.
- [17] S.W. Mayer, L. Schieler, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 385-391.
- [18] L.B. Harding, R. Guadagnini, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5472-5481.
- [19] A. Bergeat, T. Calvo, G. Dorthe, J.-C. Loison, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 6360-6365.
- [20] D. Husain, L.J. Kirsch, *Trans. Faraday Soc.* 1971, 67, 2025-2035.
- [21] L.B. Harding, S.J. Klippenstein, J.A. Miller, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 522-532.

- [22] R.S. Zhu, M.C. Lin, *J. Phys. Chem. A* 2007, **111**, 6766-6771.
- [23] R.S. Zhu, M.C. Lin, *Int. J. Chem. Kinet.* 2005, **37**, 593-598.
- [24] Z.-F. Xu, C.-C. Sun, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1999, **459**, 37-46.
- [25] Y.Z. Tang, R.S. Wang, B.S. Wang, *J. Phys. Chem. A* 2008, **112**, 5295-5299.
- [26] C.J. Howard, B.J. Finlayson-Pitts, *J. Chem. Phys.* 1980, **72**, 3842-3843.
- [27] J.M. Heimerl, T.P. Coffee, *Combust. Flame* 1979, **35**, 117-123.
- [28] M.A.A. Clyne, D.J. McKenney, B.A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.* 1965, **61**, 2701-2709.
- [29] E. Castellano, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* 1962, **34**, 198-212.
- [30] S.W. Benson, A.E. Axworthy, *J. Chem. Phys.* 1957, **26**, 1718-1727.
- [31] K. Schofield, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1973, **2**, 25-85.
- [32] N.L. Haworth, J.C. Mackie, G.B. Bacskay, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 6792-6803.
- [33] S. Javoy, V. Naudet, S. Abid, C.E. Paillard, *Expt. Thermal Fluid Sci.* 2003, **27**, 371-377.
- [34] S. Andersson, N. Markovic, G. Nyman, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 5439-5447.
- [35] J.W. Bozzelli, A.M. Dean, *Int. J. Chem. Kinet.* 1995, **27**, 1097-1109.
- [36] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1992, **21**, 753-791.
- [37] I.M. Campbell, B.A. Thrush, *Proc. R. Soc. London* 1967, **296**, 222-232.
- [38] L.G. Piper, R.H. Krech, R.L. Taylor, *J. Chem. Phys.* 1979, **71**, 2099-2104.
- [39] W. Tsang, J.T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, **20**, 609-663.
- [40] N. Cohen, K.R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, **20**, 1211-1311.
- [41] F. Kaufman, N.J. Gerri, R.E. Bowman, *J. Chem. Phys.* 1956, **25**, 106-115.
- [42] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, **23**, 847-849.
- [43] J. Tomeczek, B. Gradon, *Combust. Flame* 2003, **133**, 311-322.
- [44] D. Chakraborty, M.C. Lin, *J. Phys. Chem. A* 1999, **103**, 601-606.
- [45] J.W. Bozzelli, A. Chang, A.M. Dean, *Symp. Int. Combust. Proc.* 1994, **25**, 965-974.
- [46] A.M. Mebel, M.C. Lin, K. Morokuma, C.F. Melius. Theoretical study of reactions of N₂O with NO and OH radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 1996, **28**, 693-703.
- [47] N.S. Wang, D.L. Yang, M.C. Lin, *Int. J. Chem. Kinet.* 1991, **23**, 151-160.
- [48] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1992, **21**, 1125-1568.
- [49] M.C. Lin, Y. He, C.F. Melius, *Int. J. Chem. Kinet.* 1992, **24**, 489-516.
- [50] R.A. Borders, J.W. Birks, *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 3295-3302.
- [51] A.A. Gvozdev, V.B. Nesterenko, G.V. Nichipor, V.P. Trubnikov, *Vestsi Akad. Navuk BSSR Ser. Fiz. Energ. Navuk* 1979.
- [52] J. Olbregts, *Int. J. Chem. Kinet.* 1985, **17**, 835-848.
- [53] T.J. Wallington, K.W. Jucks, G.S. Tyndall, *Int. J. Chem. Kinet.* 1998, **30**, 707-709.
- [54] I.R. McKinnon, J.G. Mathieson, I.R. Wilson, *J. Phys. Chem.* 1979, **83**, 779-780.
- [55] P.D. Lightfoot, R.A. Cox, J.N. Crowley, M. Destriau, G.D. Hayman, M.E. Jenkin, G.K. Moortgat, F. Zabel, *Atmos. Environ. Part A* 1992, **26**, 1805-1961.
- [56] T.C. Clark, S.H. Garnett, G.B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.* 1969, **51**, 2885-2891.
- [57] B.T. Li, J. Zhang, H.S. Wu, G.D. Sun, *J. Phys. Chem. A* 2007, **111**, 7211-7217.
- [58] A. Lifshitz, M. Frenklach, *Int. J. Chem. Kinet.* 1980, **12**, 159-168.
- [59] Y. He, X. Liu, M.C. Lin, C.F. Melius, *Int. J. Chem. Kinet.* 1993, **25**, 845-863.
- [60] H. Schacke, K. Schmatjko, J. Wolfrum, *Arch. Procesow Spalania* 1974, **5**, 363.
- [61] P. Campomanes, I. Menendez, T.L. Sordo, *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 229-237.
- [62] K.L. Wray, J.D. Teare, *J. Chem. Phys.* 1962, **36**, 2582-2596.
- [63] T. Kruse, P. Roth, *Int. J. Chem. Kinet.* 1999, **31**, 11-21.
- [64] A. Bergeat, T. Calvo, N. Daugey, J.C. Loison, G. Dorthe, *J. Phys. Chem. A* 1998, **102**, 8124-8130.
- [65] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, **23**, 847-1034.
- [66] T.R. Roose, R.K. Hanson, C.H. Kruger, *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* 1978, **11**, 245.
- [67] K. Thielen, P. N. Roth, *AIAA J.* 1986, **24**, 1102-1105.
- [68] J.A. Miller, S.P. Walch, *Int. J. Chem. Kinet.* 1997, **29**, 253-259.
- [69] S.Q. Li, Q.Z. Zhang, W.X. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 2006, **428**, 262-267.
- [70] C.T. Bowman, *Combust. Sci. Technol.* 1971, **3**, 37-45.
- [71] J.W. Bozzelli, A.M. Dean, *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 1058-1065.

- [72] R. Sumathi, S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 1996, 263, 742-748.
- [73] L.I. Avramenko, V.M. Krasnen'kov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* 1966, 15, 394-397.
- [74] E.N. Aleksandrov, V.Y. Basevich, V.I. Vedeneev, *Khim. Fiz.* 1994, 13, 90-93.
- [75] A. Fontijn, S.M. Shamsuddin, D. Crammond, P. Marshall, W.R. Anderson, *Combust. Flame* 2006, 145, 543-551.
- [76] J.W. Bozzelli, A.M. Dean, *Int. J. Chem. Kinet.* 1995, 27, 1097-1109.
- [77] S.P. Karach, V.I. Osherov, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 11918-11927.
- [78] W.M. Graven, F.J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 2602-2607.
- [79] S. Miyazaki, S. Takahashi, *Mem. Def. Acad.: Math., Phys., Chem., Eng. (Yokosuka, Jpn.)* 1968, 8, 791-799.
- [80] G. Dixon-Lewis, A. Williams, *Symp. Int. Combust. Proc.* 1967, 11, 951-958.
- [81] K. Tabayashi, S.H. Bauer, *Combust. Flame* 1979, 34, 63-83.
- [82] W. Tsang, J. P. Cui, J.A. Walker, *Proceedings of the 17th International Symposium on Shock Waves & Shock Tubes, Conference held 1989 in Bethlehem, PA USA Also listed as AIP Conference Proceedings 208*, 1990, 208, 63-73.
- [83] G.A. Bogdanchikov, A. Bakanov, D.H. Parker, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 385, 486-490.
- [84] W. Braun, K.H. Welge, J.R. McNesby, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 2650-2656.
- [85] P.H. Stewart, G.P. Smith, D.M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.* 1989, 21, 923-945.
- [86] A.HH Chang, S.H. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 384, 229-235.
- [87] T. Tsuboi, M. Katoh, S. Kikuchi, K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981, 20, 985-992.
- [88] H. Adachi, N. Basco, D.G.L. James, *Int. J. Chem. Kinet.* 1981, 13, 1251-1276.
- [89] A. Dybala-Defratyka, P. Paneth, J.Z. Pu, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 2475-2486.
- [90] G.B. Skinner, R.A. Ruehrwein, *J. Phys. Chem.* 1959, 63, 1736-1742.
- [91] N. Galland, F. Caralp, Y. Hannachi, A. Bergeat, J.-C. Loison, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 5419-5426.
- [92] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2001, 20, 221-273.
- [93] M.L. Halberstadt, J.R. McNesby, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3417-3420.
- [94] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, 17, 887-951.
- [95] M.L. Halberstadt, J. Crump, *J. Photochem.* 1972-1973, 1, 295-305.
- [96] M.L. Halberstadt, J.R. McNesby, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3417-3420.
- [97] W. Braun, A.M. Bass, M. Pilling, *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 5131-5143.
- [98] S.A. Banyard, C.E. Canosa-Mas, M.D. Ellis, H.M. Frey, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1156-1157.
- [99] J.C. Loison, A. Bergeat, F. Caralp, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 13500-13506.
- [100] A.M. Dean, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 4600-4608.
- [101] S. Irle, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 6139-6148.
- [102] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, 20, 221-273.
- [103] D.A. Leathard, J.H. Purnell, *Proc. R. Soc. London A* 1968, 305, 517-540.
- [104] Y. Hidaka, T. Nakamura, H. Tanaka, A. Jinno, H. Kawano, *Int. J. Chem. Kinet.* 1992, 24, 761-780.
- [105] N. Galland, F. Caralp, Y. Hannachi, A. Bergeat, J.-C. Loison, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 5419-5426.
- [106] L.F. Marek, W.B. McCluer, *Ind. Eng. Chem.* 1931, 23, 878-880.
- [107] G. Paraskevopoulos, C.A. Winkler, *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 947-951.
- [108] R.A. Kalinenko, S.I. Korochuk, K.P. Lavrovskii, Yu.V. Maksimov, Yu.P. Yampol'skii, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* 1972, 204.
- [109] A.M. Tarr, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *Trans. Faraday Soc.* 1966, 62, 1221-1230.
- [110] C.F. Melius, J.A. Miller, E.M. Evleth, *Symp. Int. Combust. Proc.* 1992, 24, 621-628.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Weltweiter Markt zu Wasserstoff: (a) Produktion und (b) Anwendungen [5, 6].	1
Abbildung 1-2: Wege zur Gewinnung von Synthesegas.	2
Abbildung 1-3: Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.	3
Abbildung 2-1: (a) Schema des Multireaktors und (b) des einzelnen Mikroreaktors zusammen mit der Gasrichtung: (1) Mikrostrukturierte Elektroden als Plasmaquelle, (2) Keramiksubstrat, (3) Foturan® als Glaskonstruktion bildet die Reaktionskammer, (4) der Einlass und der Auslass des Reaktors enthalten Lamellen, um einen Strömungswiderstand zu erstellen, (5) die Gasrichtung, (6) einzelner Mikroreaktor als Entwurf in einem 4 x 4-Array in dem Multireaktor, (7) Zufuhr der Hochfrequenzleistung von zwei Kontaktflächen an der Oberseite des Wafers [41].	6
Abbildung 2-2: Mikroplasmareaktors für die direkte Hydroxylierung von Benzol und Toluol mit Sauerstoff [42].	7
Abbildung 2-3: (links): Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus der Mikroentladung für maskenloses Ätzen von Silizium (Strombegrenzungswiderstand von $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ und (rechts): Aufnahmen von CH_4/Ar (1:3) Mikro-Arrays bei Entladung 20 Torr in Kupfer-Polyimid-Kupfer-Anordnung für: (a) ein 3 x 3-Arraymatrix von 200 μm Löcher (Pitch = 400 μm) und (b) eine Anordnung von jeweils 3 Zeilen mit einer Breite von 200 μm . Die Entladeströme waren 0,6 mA und 3 mA [43].	7
Abbildung 2-4: (links): Draufsicht des verwendeten Mikroplasmareaktors aus Pyrex: (A, B) Einlass und Auslass, (C) Kupfer-Platte, (D) Stromversorgung mit angeschlossenen Klebstoff-Kupferfolien; (rechts): schematische Darstellung der Querschnittsansicht zusammen mit den drei Platten aus Pyrex [45].	8
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Propan-Umsatzes mit dominanten Reaktionswegen [46].	11
Abbildung 2-6: (a) Silizium-Chip vor und nach der CVD-Beschichtung, (b) Mikroplasmareaktor und (c) allgemeines Schema der Vorrichtung [63].	11
Abbildung 2-7: CO_2 Umsatz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung auf CNFs- und ebenen Elektroden ($f = 1 \text{ kHz}$) [63].	12
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des "Microhollow cathode discharge (MHCD)"-Mikroplasmareaktor, (links): 3D-Schema des Chips mit den wichtigsten Schichten und Dimensionen und (rechts): Mikrofabrizierter Plasmareaktor-Chip im Vergleich zu einer Münze [64].	12
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Mikroplasmareaktors und des Versuchsaufbaus [72].	13
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Mikroplasmareaktors für die Synthese von Silizium-Nanopartikeln [79].	15
Abbildung 2-11: (links): Schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus des Mikroplasmareaktors für die Synthese von photoluminiszenten Silizium-Nanopartikeln und (rechts): Bild des Mikroplasmas [83].	16
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des kapillaren Kopfs des UHF-Mikroreaktors für die Synthese von Molybdän-Oxid-Nanopartikeln [85].	16
Abbildung 2-13: (a) REM-Aufnahme eines mit Ni/Aluminiumoxid-Katalysator beschichteten Mikroreaktors, (b) Katalysatorschicht nach der Kalzinierung, (c) Foto während der Mikroplasmabehandlung zur Erhöhung der Katalysatoraktivität für CNT-Synthese, und (d) Änderung der Farbe des Katalysators nach der Aktivierung für 15 min von hellgrau zu dunkelgrau [88].	17
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Umsetzung von VOC [85].	18
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der zwei Konfigurationen für einen gepulsten Corona-Reaktor: (a) Bodenelektrode ("ground electrode") in der flüssigen Phase und (b) Bodenelektrode über der Flüssigkeitsoberfläche. In den beiden Fällen sind die Elektroden Punkt-Elektroden [92].	19
Abbildung 2-16: Vergleich der Energiekosten für nicht-thermische und thermische Plasmareformierung am Beispiel Diesel [102].	20
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des GlidArc®-Prinzips mit Plasma Lebenszyklus: Zündung-(A)-Dehnung (B)-Ablösung (C) [106].	21

Abbildung 2-18: Energieeffizienz η [%] von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].....	22
Abbildung 2-19: Spezifischer Energiebedarf v [kJ/mol] von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].....	23
Abbildung 2-20: Erzielter Umsatz von verschiedenen nicht-thermischen Plasmareformertechnologien für unterschiedliche Einsatzstoffe [104].....	23
Abbildung 2-21: Schematische Darstellung des thermischen Plasmatron (GEN 1) [15].....	24
Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der nicht-thermischen Plasmatron-Reaktoren: (a) (GEN 2) als Kraftstoff-Reformer mit geringem Stromverbrauch und (b) GEN 3 für die Dieselreformierung [15].....	24
Abbildung 2-23: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Methanumwandlung [16]..	25
Abbildung 2-24: Schematische Darstellung des GAT-Reaktors (University of Illinois) [17]..	26
Abbildung 2-25: GAT-Reaktor mit zwei Konfigurationen der Elektroden: (a) ein beweglicher Ring als Elektrode und (b) in der Spiralkonfiguration [17].....	26
Abbildung 2-26: Schematische Darstellung des rotierenden GlidArc®-Reaktors (GREMI) [2]..	27
Abbildung 2-27: GlidArc®-I: (a) schematische Darstellung des Reaktors (ECP) [104] und (b) optische Aufnahme des Lichtbogenplasmas [132].	28
Abbildung 2-28: (a) GlidArc®-II und (b) Pilotanlage (60 l und 36 Elektroden) für die H ₂ S-Verarbeitung (SulfArc) [132].	28
Abbildung 2-29: Schematische Darstellung: (a) Design des GlidArc®-Lichtbogens und (b) Design des Plasmareaktors mit allen Positionen: (1) Edelstahlbehälter; (2) Elektroden; (3) Elektrodenträger; (4) Innenwärmeisolation; (5) Flammenführung; (6) Plasma-Kammer; (7) Injektionssystem [14].....	29
Abbildung 2-30: Schematische Darstellung des magnetischen GlidArc®-Reformer für die Anwendung von verschiedenen Kraftstoffen [29].	30
Abbildung 2-31: (a) Schematische Darstellung des verwendeten GlidArc®-Reformers, (b) optische Aufnahme der Lichtbogenentladung und (c) Prototyp für die Fahrzeuganwendungen [18].	31
Abbildung 2-32: (a) Konfiguration des einzelnen GlidArc®-Reaktors und (b) schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus mit vielstufigen Reaktoren [101].	32
Abbildung 2-33: Schematische Darstellung des GlidArc®-Mikroplasmareaktors (oben): ohne Katalysator und (unten): mit Katalysator [147].	34
Abbildung 2-34: Schematische Darstellung eines GlidArc®-Reformers kombiniert mit einem Katalysatorbett; die Temperaturen wurden bei $T_p = 1-2$ cm unter der Einlasszone im Plasmareaktor, $T_{max} = 3-5$ cm an der Oberfläche des Katalysatorbetts und $T_{exit} = 1$ cm vor der Austrittszone der Abgase gemessen [151].	35
Abbildung 2-35: Schematische Darstellung des verwendeten GlidArc®-Plasmareformers und einem katalytischen Reaktor [152].	36
Abbildung 2-36: Schematische Darstellung der idealen Perovskit-Struktur [155].	38
Abbildung 2-37: Schematische Darstellung des Membranreaktors für die partielle Oxidation von Methan zum Synthesegas [168].	39
Abbildung 2-38: Schematische Darstellung des Vergleichs zwischen den klassischen Methoden und dem Sol-Gel-Verfahren zusammen mit den Diffusionswegen nach Schmidt [241].	44
Abbildung 2-39: Vergleich zwischen der klassischen Methode und dem Sol-Gel-Verfahren zur Perovskitsynthese.....	45
Abbildung 3-1: (a) Schema des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung der Bogenentladung im miniaturisierten GlidArc® Plasmareaktor (1) Stelltransformator, (2) Streufeldtransformator, (3) Plasmareaktor und (4) Rechner; (b) Foto des Plasmareaktors.	48
Abbildung 3-2: Versuchsanlage zur Untersuchung des Plasmareformers.....	50
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Pechini-Methode für die Herstellung der Katalysatoren.....	51
Abbildung 3-4: Apparatur zur Synthese perovskitischer Katalysatoren.....	52
Abbildung 3-5: (links): Versuchsanlage zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften von perovskitischen Katalysatoren in mikrostrukturierten Reaktoren; (rechts): eine der beiden Platten des sandwichartig konzipierten Versuchsreaktors (a) ohne Katalysatorbeschichtung und (b) mit Katalysatorbeschichtung.....	53

Abbildung 3-6: REM/EDX-Versuchsapparatur zur Oberflächencharakterisierung des IMM (Firma-Zeiss, Modell LEO 1550 VP).....	54
Abbildung 3-7: Apparatur zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffadsorption des IMM (Firma-Porotec, Modell Sorptomatic 1900).....	55
Abbildung 3-8: Linearisierte BET-Isotherme.	56
Abbildung 3-9: Pulverdiffraktometer mit Dectris MYTHEN 1K Detektor (Firma-StoeCie, Modell StadIP, Cu _{Kα1} -Strahlung, http://www.stoe.com ; https://www.dectris.com).....	56
Abbildung 3-10: Foto der TPR/TPO-Versuchsapparatur zur chemischen Charakterisierung von Feststoffen (Firma-Thermo Scientific, Modell TPDRO 1100).	57
Abbildung 3-11: Foto des Mikro-Gaschromatograph des IMM (Firma-Varian Inc.'s, Modell CP-4900).....	57
Abbildung 3-12: Schematischer Aufbau des chromatographischen Trennverfahrens (Gaschromatographie).....	58
Abbildung 3-13: Foto des FT-IR-Systems am IMM für die Multigasanalyse (Firma-MKS Technology for Productivity; Modell: MultiGas™ 2030).....	59
Abbildung 3-14: Schematischer Aufbau des FT-IR Spektrometers.....	60
Abbildung 3-15: Ökobilanz (LCA) nach DIN EN ISO 14040 mit allen vier Phasen (Festlegung des Ziels, Sachbilanz, Wirkungsabschätzung und Auswertung).	61
Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der Input- und Outputflüsse des betrachtenden Produktsystems (Plasmareformierung).	62
Abbildung 4-1: Elektrische Leitfähigkeit σ und Wärmeleitfähigkeit χ in Abhängigkeit von der Temperatur T	65
Abbildung 4-2: Wärmeflusspotential S als Funktion der Temperatur T	65
Abbildung 4-3: Elektrische Leitfähigkeit σ als Funktion des Wärmeflusspotentials S	65
Abbildung 4-4: (links): CAD-Zeichnung der Elektroden und (rechts): die angefertigten Elektroden.	66
Abbildung 4-5: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.	67
Abbildung 4-6: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom.	68
Abbildung 4-7: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.	68
Abbildung 4-8: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.....	68
Abbildung 4-9: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom.	69
Abbildung 4-10: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen kleineren Kurzschluss-Strom; (links) Anfang des Lichtbogens und (rechts) Ablösung des Lichtbogens.	69
Abbildung 4-11: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.....	69
Abbildung 4-12: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom.....	70
Abbildung 4-13: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 2 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.	70
Abbildung 4-14: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.....	71

Abbildung 4-15: Graphische Darstellung der Lichtbogenlänge und -geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 2,8$ kV und $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom.....	71
Abbildung 4-16: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen für einen Gasvolumenstrom von 10 l/min und eine Spannung des Geräts $U_g = 5$ kV für einen größeren Kurzschluss-Strom; (links): Anfang des Lichtbogens und (rechts): Ablösung des Lichtbogens.	71
Abbildung 4-17: Gemessene Leistung P an den Elektroden für einen kleineren Kurzschluss-Strom (Gasvolumenstrom von 2 bis 10 l/min).	72
Abbildung 4-18: Gemessene Leistung P an den Elektroden für einen größeren Kurzschluss-Strom (Gasvolumenstrom von 2 bis 10 l/min).	72
Abbildung 4-19: Effekt der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz im Fall der Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min.....	73
Abbildung 4-20: Effekt der angelegten Spannung auf den Methan-Umsatz für alle untersuchten Feedzusammensetzungen ($O/C = 2-1$) und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min.....	74
Abbildung 4-21: Effekt der angelegten Spannung auf das Verhältnis von H_2/CO für alle untersuchten Feedzusammensetzungen ($O/C = 2-1$) und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min.	74
Abbildung 4-22: Effekt der angelegten Spannung auf den wirksamen (effektiven) Strom an den Elektroden in dem Fall von den Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und einem Feedvolumenstrom = 2 l/min.....	75
Abbildung 4-23: Produktselektivität für Methan bei den unterschiedlichen Spannungen in dem Fall von den Betriebsbedingungen $O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min.....	77
Abbildung 4-24: Reaktionswege von Methan nach der Plasmareformierung.....	78
Abbildung 4-25: Methan-Umsatz in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).	79
Abbildung 4-26: Produktselektivität für Methan bei den unterschiedlichen Feedvolumenströmen (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).....	79
Abbildung 4-27: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf das H_2/CO -Verhältnis.....	80
Abbildung 4-28: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 2 l/min).	81
Abbildung 4-29: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 4 l/min).	81
Abbildung 4-30: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 6 l/min).	82
Abbildung 4-31: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 8 l/min).	82
Abbildung 4-32: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Methan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 10 l/min).	83
Abbildung 4-33: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für Methan und Propan mit einem Feedvolumenstrom = 10 l/min, berechnet nach der Gleichung (4-34).....	85
Abbildung 4-34: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für Methan und Propan mit einem Feedvolumenstrom = 10 l/min, berechnet nach der Gleichung (4-37).....	85
Abbildung 4-35: Verbrauchte Energiedichte (CED) für (a) Methan und (b) Propan.....	87
Abbildung 4-36: Spezifischer Energiebedarf für (a) Methan und (b) Propan.....	87
Abbildung 4-37: Propan-Umsatz in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).	88
Abbildung 4-38: Produktselektivität für Propan bei unterschiedlichen Feedvolumenströmen (2-10 l/min; $O/C = 1,6$).....	89
Abbildung 4-39: Reaktionswege von Propan nach der Plasmareformierung.....	90
Abbildung 4-40: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan.....	90
Abbildung 4-41: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 2 l/min).	91
Abbildung 4-42: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 4 l/min).	92
Abbildung 4-43: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 6 l/min.	92

Abbildung 4-44: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 8 l/min).....	93
Abbildung 4-45: Effekt der Feedzusammensetzung (O/C -Verhältnis) für Propan auf die Selektivität (Feedvolumenstrom = 10 l/min).....	93
Abbildung 4-46: Vergleich zwischen dem Umsatz X [%] und dem thermischen Wirkungsgrad η [%] für die untersuchten Brennstoffe mit einem Feedvolumenstrom = 2 l/min und $O/C = 2$..	95
Abbildung 4-47: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (<i>REM</i>) von nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) kalziniert bei 900 °C....	96
Abbildung 4-48: Nanopartikel von $BaZrO_3$ in Form von (a) Würfeln (A und B) und (b) Kugeln (C und D) nach Zhou et al. [298].....	97
Abbildung 4-49: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (<i>REM</i>) von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren: (a) $LaNiO_3$ -dotiert mit Ru und (b) $LaNiO_3$ -dotiert mit Rh kalziniert bei 900 °C.....	97
Abbildung 4-50: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (<i>REM</i>) von edelmetalldotierten Mischung von Oxiden und Perovskit: (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit Rh und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit Rh kalziniert bei 900 °C.	98
Abbildung 4-51: (a) Effekt der Kalzinierungstemperatur auf die spezifischen Oberflächen des Katalysators und (b) der Zusammenhang zwischen der <i>BET</i> -Oberfläche und der Korngröße von $LaNiO_3$	100
Abbildung 4-52: Effekt der Metallionen in $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) auf die spezifischen Oberflächen des Katalysators.	101
Abbildung 4-53: Effekt der Dotierung von $LaNiO_3$ mit (a) Ru und (b) Rh auf die spezifische Oberfläche.	102
Abbildung 4-54: Effekt der Dotierung mittels Rh von (a) La-Ce-Fe-O- und (b) La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit auf die spezifische Oberflächen der Katalysatoren.	104
Abbildung 4-55: Röntgenbeugungsdiagramme von nicht dotierten perovskitischen Katalysatoren von $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) kalziniert bei 900 °C.....	105
Abbildung 4-56: Röntgenbeugungsdiagramme von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren: (a) $LaNiO_3$ -dotiert mit 1 wt.% Ru/900 °C und (b) $LaNiO_3$ -dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °C.....	106
Abbildung 4-57: Röntgenbeugungsdiagramme von edelmetalldotierten perovskitischen Katalysatoren La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit: (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °C und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt.% Rh/900 °.....	108
Abbildung 4-58: <i>TPR</i> -Profile für den undotierten $LaNiO_3$ Katalysator: (a) in der vorliegenden Arbeit und (b) von Gallego et al. [349].	110
Abbildung 4-59: <i>TPR</i> -Profile zur Bestimmung von Reduktionseigenschaften der $LaXO_3$ Katalysatoren ($X = Mn$ (a), Fe (b), Co (c), Cr (d)).	112
Abbildung 4-60: H_2 - <i>TPR</i> -Profile von Liotta et al. [374] der folgenden frischen Oxiden: (a) Co_3O_4 , (b) $Co_{70}Ce$, (c) $Co_{50}Ce$, (d) $Co_{30}Ce$, (e) $Co_{15}Ce$, (f) Co_5Ce , (g) CeO_2	113
Abbildung 4-61: <i>TPR</i> -Profile zur Bestimmung der Reduktionseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von $LaNiO_3$ von (a) Ru und (b) Rh.	114
Abbildung 4-62: <i>TPR</i> -Profile zur Bestimmung der Reduktionseigenschaften der edelmetallhaltigen Katalysatoren dotiert mit Rh der (a) La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit und (b) La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit.....	115
Abbildung 4-63: <i>TPO</i> -Profile zur Bestimmung von Reduktionseigenschaften der $LaXO_3$ Katalysatoren ($X = Ni$ (a), Mn (b), Fe (c), Co (d), Cr (e)).....	116
Abbildung 4-64: <i>TPO</i> -Profile zur Bestimmung der Reoxidationseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von $LaNiO_3$ dotiert mit 1 wt.% (a) Ru und (b) Rh....	116
Abbildung 4-65: <i>TPO</i> -Profile zur Bestimmung der Reoxidationseigenschaften der edelmetalldotierten Katalysatoren von La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischoxide dotiert mit Rh	117
Abbildung 4-66: Einfluss der Temperatur bei der autothermen Reformierung von Methan auf: (a) die Selektivität und (b) die Zusammensetzung der Spezies nach der Wassergas-Shift-Reaktion (<i>WGS</i>) mit Betriebsparametern von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) für den untersuchten $LaNiO_3$ Katalysator in dem Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C nach 4 h Reduktion ($m_{cat} = 10,36$ mg).	119
Abbildung 4-67: Einfluss der Temperatur bei der autothermen Reformierung von Methan auf: (a) die Selektivität und (b) die Zusammensetzung der Spezies nach der Wassergas-Shift-Reaktion (<i>WGS</i>) mit Betriebsparameter von $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$	

(Feedvolumenstrom = 25 ml/min) für den untersuchten LaNiO_3 Katalysator in dem Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C nach 4h Reduktion ($m_{\text{cat}} = 10,36 \text{ mg}$).....	120
Abbildung 4-68: Einfluss der H_2 -Reduktion "in-situ" im Reaktor für den untersuchten Katalysator von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru und 1 wt.% Rh mit und ohne Reduktion und einem Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min).	121
Abbildung 4-69: Einfluss der Temperatur während der autothermen Methanreformierung für den untersuchten LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru ohne Reduktion: (a) auf die Selektivität und (b) die Wassergas-Shift-Reaktion für die Betriebsparameter $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) ($m_{\text{cat}} = 9,59 \text{ mg}$).	122
Abbildung 4-70: Einfluss der Temperatur während der autothermen Methanreformierung für den untersuchten LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Rh ohne Reduktion: (a) auf die Selektivität und (b) die Wassergas-Shift-Reaktion für die Betriebsparameter $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) ($m_{\text{cat}} = 11,45 \text{ mg}$).....	122
Abbildung 4-71: Einfluss der H_2 -Reduktion "in-situ" im Reaktor für den untersuchten Katalysator von LaNiO_3 -dotiert mit 1 wt.% Ru und einem Betriebsparameter von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min).	123
Abbildung 4-72: Einfluss der H_2 -Reduktion "in-situ" im Reaktor für die untersuchten Katalysatoren von (a) La-Ce-Fe-O-dotiert mit 1 wt. % Rh und (b) La-Ce-Co-O-dotiert mit 1 wt. % Rh bei den Betriebsparametern von $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ (Feedvolumenstrom = 50 ml/min) im Vergleich zu undotierten perovskitischen Katalysatoren von LaFeO_3 und LaCoO_3	124
Abbildung 4-73: Stabilitätstests über LaNiO_3 -dotiert mit 0,1 wt. % Rh bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen: (a) $S/C = 1$ und $O/C = 0,15$ und (b) $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ (Feedvolumenstrom = 25 ml/min).....	126
Abbildung 5-1: Effekt der angelegten Spannung auf die gesamten Luftemissionen in dem Fall von einem Feedvolumenstrom von 2 l/min und die Betriebsbedingungen: (a) $O/C = 2$ und (b) $O/C = 1$	127
Abbildung 5-2: Lebensdauer von GWP (CO_2 -Äquivalent) und die Verteilung von CO_2 -Äquivalent-Emissionen für die verschiedenen Produktionsverfahren [394].	131
Abbildung 5-3: Treibhauspotential (GWP) für die Plasmareformierung von Methan im minaturisierten GlidArc® Reformer für einen Feedvolumenstrom von 8 l/min und $O/C = 1-2$ ($U_g = 4,6 \text{ kV}$) [396].	132
Abbildung 5-4: Ausgewählte Auswirkungen für die Plasmareformierung von Methan im minaturisierten GlidArc® Reformer (Funktionseinheit mol/ $\text{H}_2 + \text{CO}$) und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min und $O/C = 1$, bei einer Leistungsaufnahme von 180 W ($U_g = 4,6 \text{ kV}$) [396].....	133
Abbildung 5-5: GWP -Werte für die Produktion von einem Mol Synthesegas bei der Verwendung von Strom aus verschiedenen Quellen und Ländern: (a) Normierte- und (b) Absolutwerte von GWP [396].....	134
Abbildung 5-6: Vergleich zwischen der Plasmareformierung und der konventionellen Dampfreformierung [396].....	134
Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der weiteren technischen Ziele.....	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Die wichtigsten Reaktionen für Propan (Verbrauch/Produktion) unter Plasma-Bedingungen im Mikroreaktor, die von der Reaktionsgeschwindigkeitsanalyse bestimmt wurden [46].....	10
Tabelle 2.2: Umwandlung von reinem Propan. Vergleich der Produktselektivitäten für zwei verschiedene Propan-Umsätze im Mikroplasmareaktor bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck [46].....	10
Tabelle 2.3: Parameter der GEN-Plasmatrons-Reaktoren [15].....	24
Tabelle 2.4: Zusammenfassung der Parameterstudie für die partielle Oxidation von Methan in einer Kombination von GlidArc®-Reaktor und Katalysatorbett [151].....	35
Tabelle 2.5: Toleranzfaktor t und Symmetrie für die Systeme mit der Formel $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$).....	38
Tabelle 2.6: Perovskitische Katalysatoren für die partielle Oxidation von Methan.	42
Tabelle 2.7: Perovskitische Katalysatoren für die trockene Reformierung von Methan.	43
Tabelle 2.8: Verschiedene Methoden zur Synthese von perovskitischen Mischoxiden.	46
Tabelle 3.1: Verschiedene Faktoren für die Wirkungsabschätzung und deren Anwendung [270].	62
Tabelle 4.1: Produktzusammensetzung von Methan ($O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min). .	74
Tabelle 4.2: Plasmareformierungsergebnisse für Methan und Propan ($O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min).	78
Tabelle 4.3: Thermischer Wirkungsgrad η [%] für Methan nach der Plasmareformierung.	84
Tabelle 4.4: Gemessene elektrischen Leistungen im miniaturisierten GlidArc® Reformier für Methan und Propan.....	86
Tabelle 4.5: Einfluss der gesamten Feedvolumenströme (2-10 l/min; $O/C = 1,6$) auf die Produktselektivität für Methan und Propan im Vergleich.	89
Tabelle 4.6: Thermischer Wirkungsgrad η [%] für Propan nach der Plasmareformierung.	94
Tabelle 4.7: Selektivitäten für n-Undecan ($O/C = 2$ und Feedvolumenstrom = 2 l/min).	94
Tabelle 4.8: Vergleich zwischen den unterschiedlichen Brennstoffen (P , CED und H_2/CO) für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ mit einem Feedvolumenstrom = 2 l/min.	95
Tabelle 4.9: Elementgehalte der $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch <i>EDX</i> -Analyse.	98
Tabelle 4.10: Elementgehalte der $LaNiO_3$ (Ru, Rh) Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch <i>EDX</i> -Analyse.	99
Tabelle 4.11: Elementgehalte der La-Ce-Fe-O- und La-Ce-Co-O-Mischung von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh als Katalysatoren angegeben in Gewichtsprozent (wt.%) bestimmt durch <i>EDX</i> -Analyse.....	99
Tabelle 4.12: Spezifische Oberfläche von $LaNiO_3$ nach der Pechini-Methode im Vergleich zur anderen Herstellungsmethoden.	100
Tabelle 4.13: Spezifische Oberflächen edelmetallhaltiger $LaNiO_3$ Katalysatoren dotiert mit Ru und Rh.	102
Tabelle 4.14: Spezifische Oberflächen von edelmetallhaltigen Katalysatoren La-Ce-(Fe-Co)-O-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit Rh im Vergleich mit den Literaturdaten.	104
Tabelle 4.15: Phasenzusammensetzung der kalzinierten Proben von $LaXO_3$ ($X = Ni, Mn, Fe, Co, Cr$) und Vergleich mit den existierenden Literaturdaten.	105
Tabelle 4.16: Gitterparameter von verschiedenen $LaNiO_3$ Proben.	107
Tabelle 4.17: La-Ce-Fe-Mischung von Oxiden und Perovskit als Katalysatoren mit Formulierung und Phasenidentifizierung.....	107
Tabelle 4.18: La-Ce-Co-Mischung von Oxiden und Perovskit als Katalysatoren mit Formulierung und Phasenidentifizierung.....	109
Tabelle 4.19: Mögliche Reduktionsmechanismen von $LaNiO_3$ im Vergleich mit anderen Daten aus der Literatur.....	110
Tabelle 4.20: Minimale Temperatur zur Reduktion von X-Ionen.....	112
Tabelle 4.21: Wirkung der H_2 -Reduktion auf den Methan-Umsatz bei einem $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ und einem Feedvolumenstrom von 50 ml/min.	118
Tabelle 4.22: Der Methan-Umsatz und die Selektivitäten von CO und CO_2 bei verschiedenen S/C - und O/C -Verhältnissen bei 900 °C nach 4h Reduktion.	120

Tabelle 4.23: Selektivitäten von CO und CO ₂ für einen Feedvolumenstrom von 25 ml/min und Betriebsbedingungen $S/C = 0,6$ und $O/C = 0,8$ und $S/C = 2,5$ und $O/C = 0,15$ bei 900 °C auf LaNiO ₃ -dotiert mit 1 wt.% Ru und Rh ohne Reduktion.....	123
Tabelle 4.24: Methan-Umsatz bei der autothermen Dampfreformierung bei 900 °C auf La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt. % Rh mit und ohne Reduktion bei 800 °C bei unterschiedlichen S/C - und O/C -Verhältnissen und einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min	125
Tabelle 4.25: Methan-Umsatz bei der autothermen Dampfreformierung bei 900 °C auf La-Ce-(Fe-Co)-Mischungen von Oxiden und Perovskit dotiert mit 1 wt.% Rh und ohne Edelmetall nach 4 h Reduktion bei unterschiedlichen S/C - und O/C -Verhältnissen und einem Feedvolumenstrom von 25 ml/min.	125
Tabelle 5.1: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einem Feedvolumenstrom = 2 l/min ($U_g = 4,6$ kV).	128
Tabelle 5.2: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen mit einem Feedvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min ($O/C = 1$, $U_g = 4,6$ kV).	128
Tabelle 5.3: Vergleich der gesamten Luftemissionen für die Betriebsbedingungen von $O/C = 1$ bis $O/C = 2$ für einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6$ kV).	129
Tabelle 5.4: Vergleich des Treibhauspotentials (<i>GWP</i>) für die globale Erwärmung der Erde für die Betriebsbedingungen von $O/C = 2$ und $O/C = 1$ und einen Feedvolumenstrom = 2 l/min ($U_g = 4,6$ kV).	129
Tabelle 5.5: Vergleich des Treibhauspotentials (<i>GWP</i>) für die globale Erwärmung der Erde für einen Feedvolumenstrom von 2 l/min bis 10 l/min ($O/C = 1$, $U_g = 4,6$ kV).	130
Tabelle 5.6: Vergleich des Treibhauspotentials (<i>GWP</i>) für die globale Erwärmung der Erde für die Betriebsbedingungen von $O/C = 1$ bis $O/C = 2$ und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6$ kV).....	131
Tabelle 5.7: Für die <i>GWP</i> -Berechnungen zugrunde gelegte Plasmaergebnisse für verschiedene Betriebsbedingungen ($O/C = 1-2$) für die Methanreformierung und einen Feedvolumenstrom von 8 l/min ($U_g = 4,6$ kV).	132
Tabelle 5.8: <i>GWP</i> -Werte für die Herstellung von ein+em Mol Synthesegas durch die Verwendung von unterschiedlichen Energiequellen aus verschiedenen Ländern (basierend auf den experimentellen Ergebnissen mit einem Feedvolumenstrom von 8 l/min und $O/C = 1$ für die Methanreformierung im miniaturisierten GlidArc® Reformer ($U_g = 4,6$ kV).	133

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

AC	Wechselstrom (<i>engl.</i> Alternating current)
APU	Lastkraftwagen und Personenkraftwagen (<i>engl.</i> Auxiliary Power Units)
BET	Methode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
BTEX	Abkürzung für die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylenbenzol, Xylol)
CAD	Rechnerunterstützter Entwurf (<i>engl.</i> Computer-aided design)
CNF	Kohlenstoff-Nanofasern (<i>engl.</i> Carbon nanotubes)
CVD	Chemische Dampfphasenabscheidung (<i>engl.</i> Chemical Vapor Deposition)
DBD	Dielektrische Barrirentladung (<i>engl.</i> Dielectric-barrier discharge)
DC	Gleichstrom (<i>engl.</i> Direct current)
DIN	Deutsches Institut für Normierung (<i>engl.</i> German Institute for Standardization)
EN	Europäische Norm (<i>engl.</i> European Committee for Standardization)
EDX	Energie dispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> Energy dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (<i>engl.</i> Fourier transform infrared spectroscopy)
GlidArc®	Lichtbogenentladung (<i>engl.</i> Gliding arc discharge)
GHSV	Raumgeschwindigkeit (<i>engl.</i> Gas hourly space velocity)
GWP	Treibhauspotential (<i>engl.</i> Global warming potential)
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
IR	Infrarot (<i>engl.</i> Infrared)
ISO	Internationale Organisation für Normung (<i>engl.</i> International Organization for Standardization)
IPCC	Zwischenstaatlicher Ausschuss über Klimaveränderung (<i>engl.</i> Intergovernmental Potential on Climate Change)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>engl.</i> International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS	Literaturdatenbank für die pulverdiffraktometrischen Reflexen (<i>engl.</i> Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LCA	Ökobilanz (<i>engl.</i> Life cycle assessment)
LCI	Sachbilanz (<i>engl.</i> Life cycle inventory)
LCIA	Wirkungsabschätzung (<i>engl.</i> Life cycle impact assessment)
LHV	Unterer Heizwert (<i>engl.</i> Lower heating value)
Mikro-GC	Mikro-Gaschromatographie (<i>engl.</i> Micro gas chromatography)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (<i>engl.</i> Mercury Cadmium Tellurid)
MEMS	Mikrosystem Technik (<i>engl.</i> Microelectromechanical systems)
MFC	Thermischer Massendurchflussregler für Gas und Flüssigkeit (<i>engl.</i> Mass flow controller for gas and liquid)
MHCD	Mikro-Hohlraum Kathodenentladung (<i>engl.</i> Microhollow cathode discharge)
MSE	Mikrostrukturiertes Elektrodensystem (<i>engl.</i> Micro-structured electrode system)
NMHCs	Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (<i>engl.</i> NonMethane HydroCarbons)
PO _x	Partiell Oxidation (<i>engl.</i> Partial Oxidation)
PVA	Poly-Vinyl-Alkohol (<i>engl.</i> Polyvinyl alcohol)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>engl.</i> Scanning electron microscopy)
SOFC	Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzellen (<i>engl.</i> Solid Oxide Fuel Cells)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption (<i>engl.</i> Temperature-programmed desorption)
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion (<i>engl.</i> Temperature-programmed reduction)
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation (<i>engl.</i> Temperature-programmed oxidation)
TU	Technische Universität Darmstadt (<i>engl.</i> Technical University of Darmstadt)
UHF	Ultrahochfrequenz (<i>engl.</i> Ultrahigh-frequency)

VHF	Sehr hohe Frequenz-Stromquelle (<i>engl.</i> Very-high-frequency)
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (<i>engl.</i> Volatile organic compounds)
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion (<i>engl.</i> Water-gas shift reaction)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (<i>engl.</i> Thermal Conductivity Detector)
XRD	Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (<i>engl.</i> X-ray diffraction)

Griechische Buchstaben

α	Linienbezeichnung in der Strahlung
γ	Phasenbezeichnung (für γ - Al_2O_3)
ϵ	Dekadischer Extinktionskoeffizient
η	Thermischer Wirkungsgrad
θ	Ebener Winkel
λ	Wellenlänge
μ	Mikro
ν	Spezifischer Energiebedarf
π	Pi-Zahl
ρ	Dichte
σ	Elektrische Leitfähigkeit
χ	Wärmeleitfähigkeit

Indices

A	A-Kation
ad	Adsorbiert
B	B-Kation
cat	Katalysator
exit	Austritt
EH	Ellenbaas-Heller
g	Gerät
HW	Hot-wire
m	Mittlere
max	Maximal
min	Minimal
O	O-Sauerstoff
o	Mittlere

Physikalische Größen

a_m	Fläche eines Stickstoffmoleküls	nm^2
A	Absorption (Extinktion)	---
c	Stoffmengenkonzentration der absorbierten Substanz	mol/l
C	Adsorptionskonstante	---
d	Schichtdicke des durchstrahlten Körpers	m
D	Diffusionskoeffizient	cm^2/s
E	Elektrisches Feld	V/m
f	Fluß	$\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$
h	Konvektionstransportkoeffizient	---
I	Ausgangsintensität	W/m^2
I_o	Eingangsintensität	W/m^2
k	Geschwindigkeitskonstante	---
K	Koeffizient	$\Omega^{-1}.\text{W}^{-1}$

N_A	Avagadro-Konstante	mol ⁻¹
Nu	Nusselt-Zahl	---
p	Gleichgewichtsdruck	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck	Pa
q_1	Adsorptionswärme der ersten Schicht	J
q_2	Adsorptionswärme der weiteren Schichten	J
r	Ionenradius	nm
R	Allgemeine Gaskonstante	J/mol.K
S	Wärmeflusspotential	W/m
S	Spezifische Oberfläche	m ² /g
t	Toleranzfaktor	---
T	Temperatur	K
T	Transmission	---
V	Beim Gleichgewichtsdruck p adsorbiertes Gasvolumen	m ³
V_{Mono}	Adsorbiertes Gasvolumen einer Monoschicht	m ³
W	Leistung pro Lichtbogen	kW/m

Berta Spasova
Fliednerstraße 11
D-55131 Mainz
berta.spasova@yahoo.de

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Mainz, den 02. Juni 2014

Berta Spasova

Berta Spasova
Fliednerstraße 11
D-55131 Mainz
berta.spasova@yahoo.de

Erklärung

Hiermit erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Mainz, den 02. Juni 2014

Berta Spasova

Lebenslauf

Zu meiner Person

Name	Berta Spasova
Adresse	Fliednerstraße 11, 55131 Mainz
Geburtsdatum	03.09.1981
Geburtsort	Pazardzhik (Bulgarien)
Familienstand	ledig

Beruflicher Werdegang

01/2010-03/2013	Doktorandin am Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (Abteilung "Energietechnik und Katalyse")
09/2006-12/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mikroproduktionstechnik (Leibniz Universität Hannover)
03/2006-09/2006	Nachwuchswissenschaftliche Mitarbeiterin, Stipendiatin/Deutsche Bundesstiftung für Umwelt (DBU) am Lehrstuhl für Verfahrens- und Umwelttechnik (Ruhr-Universität Bochum)
07/2003-09/2003	Auslandsaufenthalt zum Praktikum am Institut für Mehrphasenprozesse (Leibniz Universität Hannover)
07/2002-08/2002	Praktikum an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie (Sofia, Bulgarien)

Studium

10/2004-10/2005	Master of Science (Chemische Verfahrenstechnik) an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie (Sofia, Bulgarien), Abschluss: Dipl.-Ing./Master of Science
03/2005-09/2005	Auslandsaufenthalt zur Masterarbeit am Institut für Thermodynamik (Leibniz Universität Hannover) über das Thema: <i>"Berechnungsmethoden für Blasenwachstum und Abreißdurchmesser beim Sieden in freier Konvektion"</i>
09/2000-09/2004	Bachelor of Science (Chemische Verfahrenstechnik) an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie (Sofia, Bulgarien), Abschluss: Ing./Bachelor of Science
06/2004-09/2004	Auslandsaufenthalt zur Bachelorarbeit am Institut für Mehrphasenprozesse (Leibniz Universität Hannover) über das Thema <i>"Stofftransport durch die Phasengrenze zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Gemischen"</i>

Schulbildung

09/1995-09/2000	Mathematisches Gymnasium in Pazardzhik (Bulgarien) Abschluss: Abitur
-----------------	---

Mainz, den 02. Juni 2014

Berta Spasova